

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

① 日本国特許庁 (JP)

② 特許出願公開

③ 公開特許公報 (A)

昭56-150435

④ Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 01 J 21/04  
23/10

識別記号 庁内整理番号  
7202-4 G  
7624-4 G

⑤ 公開 昭和56年(1981)11月20日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 39 頁)

⑥ 制御された細孔径分布を有する押し出しアル  
ミナ触媒担体

⑦ 特 願 昭56-42606  
⑧ 出 願 昭56(1981)3月25日  
優先権主張 ⑨ 1980年4月1日 ⑩ 米国(US)  
⑪ 136222  
⑫ 発 明 者 モイゼス・ガリ・サンチエズ  
アメリカ合衆国メリーランド州  
21146セヴアーナ・パーク・セ  
ヴアーンサイド・ドライブ480

⑬ 発 明 者 ジョーゼ・エンリク・ヘレラ  
アメリカ合衆国メリーランド州  
21043エリコット・シティー・  
エス・レジヤシーティ-4665  
⑭ 出 願 人 ダブリュー・アール・グレイス  
・アンド・カンパニー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
10036ニューヨーク・アベニュー・  
オブ・ザ・アメリカズ1114  
⑮ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

明 細 書

1. 発明の名称

制御された細孔径分布を有する押し出しアル  
ミナ触媒担体

2. 特許請求の範囲

1. 500 オングストローム単位未満の細孔直  
径を有する比較的小さな細孔から成る大きな第一  
のマイクロ細孔容積、1,000 ~ 10,000 オング  
ストローム単位の範囲の細孔直径を有する比較的  
大きな細孔から成る第二のマクロ細孔容積、およ  
び500 ~ 1,000 オングストローム単位の範囲  
の細孔直径を有する細孔から成るきわめて僅かな  
中間細孔容積を有する、触媒担体として使用する  
ために適する、熱的に安定な、2モード的純転移  
アルミナ押出物にして、

500 オングストローム単位未満の細孔直径  
を有する第一のマイクロ細孔容積は、水銀ボ

ロシメトリーによつて測定するとき、約0.60  
乃至約0.85 cc/gであり；

1,000 ~ 10,000 オングストローム単位  
の範囲の細孔直径を有する第二のマクロ細孔  
容積は、水銀ボロシメトリーによつて測定す  
るとき、約0.10乃至0.30 cc/g未満であ  
り；

500 ~ 10,000 オングストローム単位の範  
围の細孔直径を有する中間細孔容積は、水銀  
ボロシメトリーによつて測定するとき、約  
0.05 cc/g未満であり；  
該マイクロ細孔容積は90 ~ 210 オングスト  
ローム単位の細孔直径中央値を有し且つ式

$$U = \frac{D_{10}}{D_{90} - D_{10}}$$

式中で

$D_{10}$  はマイクロ細孔容積直径中央値であり、

小 500Å以下 0.85cc/g  
大 1000Å以上 0.30cc/g  
中 500Å ~ 1000Å 0.05cc/g

$D_{.5}$  はマイクロ細孔容積の5%を占める最大マイクロ細孔のフラクションの最小細孔直径であり、且つ

$D_{.5}$  はマイクロ細孔容積の5%を占める最小マイクロ細孔のフラクションの最大細孔直径である；

によつて与える均一性指数  $U$  に対する0.55よりも大きい値を伴う、細孔直径中央値の周辺の比較的狭い有効細孔径分布を有し；

該マイクロ細孔容積内の表面積は窒素吸着によつて測定して全表面積の95%よりも大であり；

$$\text{式} \quad ACS > k d D^{.5} L$$

式中で

$ACS$  はボンド-フォース単位による平均破砕強度であり、

$d$  は押出物の、ボンド/平方インチ単位による

- 3 -

る、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

5. 押出物の平均直径は約1/8インチである、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

6. 平均破砕強度式中の  $k$  は少なくとも100である、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

7. 平均破砕強度式中の  $k$  は少なくとも120である、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

8. 押出物は窒素  $BET$  方法によつて測定して約80~400  $m^2/g$  の表面積を有する、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

9. 押出物は窒素  $BET$  方法によつて測定して約100~300  $m^2/g$  の表面積を有する、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

10. 均一性指数  $U$  は0.60よりも大である、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

- 5 -

正確かさ密度であり、

$U$  はインチ単位による平均押出物直径であり、

$L$  はインチ単位による平均押出物長さであり、

$k$  は少なくとも90の値を有する係数である、

によつて与える平均破砕強度を有し；且つ

7%未満の容積収縮を有する

ことを特徴とする、該アルミナ押出物。

2. 押出物は約1:1乃至約8:1の範囲の平均長さ：平均直径の比を有する、特許請求の範囲第1項記載のアルミナ押出物。

3. 平均長さ：平均直径の比は約3:2乃至約5:1の範囲である、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

4. 押出物の平均直径は約1/16インチであ

- 4 -

1.1. 均一性指数  $U$  は0.70よりも大である、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

1.2. マイクロ細孔容積の細孔直径中央値は約100~150オングストローム単位である、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

1.3. マイクロ細孔容積は約0.65~0.80  $cm^3/g$  である、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

1.4. 該マイクロ細孔容積内の表面積は窒素  $BET$  方法で測定した全表面積の98%よりも大である、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

1.5. 押出物は5%未満の容積収縮を有する、特許請求の範囲第2項記載の押出物。

1.6. 押出物は結晶学的に純粋な微結晶性アルファアルミナ水和物から成る、特許請求の範囲第2項記載の押出物。

1.7. 6%未満の容積収縮を有することを更に

- 6 -

特徴とする、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

1.8 収縮は5%未満である、特許請求の範囲第17項記載のアルミナ押出物。

1.9 押出物上に堆積させられ少なくとも1種の希土類酸化物を更に包含する、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

2.0 希土類酸化物は少なくとも酸化ランタンから成る、特許請求の範囲第19項記載のアルミナ押出物。

2.1 希土類酸化物は全押出物重量の1~15重量%を占める、特許請求の範囲第20項記載のアルミナ押出物。

2.2 希土類酸化物は全押出物重量の3~9重量%を占める、特許請求の範囲第21項記載のアルミナ押出物。

2.3 中間細孔容積は0.03  $cm^3/g$ 未満である、

- 7 -

5.000オングストローム単位の範囲である、特許請求の範囲第28項記載のアルミナ押出物。

3.0 500オングストローム未満の細孔直径を有する比較的小さな細孔から成る大きな第一のマイクロ細孔容積、1.000~10.000オングストロームの範囲の細孔直径を有する比較的大きな細孔から成る第二のマクロ細孔容積、および500~1,000オングストローム単位の範囲の細孔直径を有する細孔から成るきわめて僅かな中間細孔容積を有する、触媒担体として使用するために適する、熱的に安定な、2モードの純転移アルミナ押出物の製造方法にして、該方法は

(a) 32~42重量%の範囲の固形分を有する、ペーマイトとブソイドペーマイトの間の中間体である微結晶性アルファアルミナ-水和物の水性混合物を形成せしめ；

(b) 段階(a)の材料を、ペーストを押出し可能

- 8 -

特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

2.4 マクロ細孔容積は0.15よりも大きく

0.25  $cm^3/g$ よりも小さい範囲である、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

2.5 圧縮かさ密度は1立方フィート当り27乃至38ポンドである、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

2.6 全水銀細孔容積は0.75~1.15  $cm^3/g$ である、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

2.7 全水銀細孔容積は0.80~1.00  $cm^3/g$ である、特許請求の範囲第2.6項記載のアルミナ押出物。

2.8 マクロ細孔直径中央値は約3000~7000オングストローム単位の範囲である、特許請求の範囲第2項記載のアルミナ押出物。

2.9 マクロ細孔直径中央値は約4000~

- 8 -

ならしめる15~300分にわたって混合して、ペーストを形成せしめ；

(c) 段階(b)のペーストを押出して約1:1乃至約8:1の長さ；直径比を有する押出物を形成せしめ；

(d) 押出物を乾燥し；且つ

(e) 押出物を800~2000下の範囲の湿度で乾燥することによつて、500オングストローム単位未満の細孔直径を有する、水銀ポロシメトリーによつて測定して、約0.60~0.85  $cm^3/g$ の第一のマイクロ細孔容積；

1.000~10.000オングストローム単位の範囲の細孔直径を有する、水銀ポロシメトリーによつて測定して、約0.10乃至0.30  $cm^3/g$ 未満の第二のマクロ細孔容積；

500~1,000オングストローム単位の範囲の細孔直径を有する、水銀ポロシメトリ

- 10 -

一によって測定して、 $0.05\text{ ml}/\text{g}$ 未満の中  
間細孔容積；および

$90\sim210$  オングストローム単位のみク  
ロ細孔中央値を有するアルミナ押出物を取  
得する。

各段階から成ることを特徴とする、結晶化方法。

3.1. 段階(a)の固形分を $35\sim40$ 重量部の範囲  
となるように調節する、特許請求の範囲第30  
項記載の方法。

3.2. 段階(c)において製造した押出物を転回さ  
せて末端を丸め且つ該の不規則性を低下させるこ  
とによって押出物を摩損を受け難くさせることを  
更に包含する、特許請求の範囲第30項記載の方  
法。

3.3. 段階(c)における長さ：直径比は約 $3:2$   
乃至約 $5:1$ である、特許請求の範囲第30項記  
載の方法。

- 11 -

項記載の方法。

3.9. 少なくとも1種の希土類化合物を押出物  
中に堆積せしめることによって押出物の熱安定性  
を増大せしめることを更に包含する、特許請求の  
範囲第30項記載の方法。

4.0. 堆積せしめる希土類化合物は少なくとも  
酸化ランタンから成る、特許請求の範囲第39項  
記載の方法。

4.1. 段階(a)の水性混合物に対して、段階(c)  
において用いる乾燥温度以下の温度で乾燥してある、  
以前に形成せしめた押出物の再循環微細物を添加  
することを更に包含する、特許請求の範囲第30  
項記載の方法。

4.2. 段階(a)における混合物は固形物 $100$ 部  
当りに $15$ 重量部に至るまでの量の再循環微細物  
を包含する、特許請求の範囲第41項記載の方法。

4.3. 水性混合物は、最初にアルファアルミナ

- 13 -

3.4. 乾燥温度は、窒素ボロシメトリーによつ  
て測定して約 $80\sim400\text{ ml}/\text{g}$ の表面積を有す  
る押出物を与えるように調節する、特許請求の範  
囲第30項記載の方法。

3.5. 乾燥温度は $100\sim300\text{ ml}/\text{g}$ の表面  
積を有する押出物を与えるように調節する、特許  
請求の範囲第34項記載の方法。

3.6. 該微細結晶性アルファアルミナー水和物粉  
末はアメリカ合衆国特許 $4,154,812$ 号におい  
て開示した粉末である、特許請求の範囲第30項  
記載の方法。

3.7. 該微細結晶性アルファアルミナー水和物粉  
末は本明細書中に記載するアルミナBである、特  
許請求の範囲第30項記載の方法。

3.8. 段階(a)において混合物に加える微細結晶  
性アルファアルミナー水和物は乾燥粉末と洗浄した  
還製母過ケーキから成る、特許請求の範囲第30

- 12 -

一水和物の一部分を水の全量と混合し、次いでア  
ルファアルミナー水和物の残りの量を更に混和さ  
せながら添加することによって形成せしめる、特  
許請求の範囲第30項記載の方法。

4.4. 加える第一の部分は約 $50\%$ である、特  
許請求の範囲第43項記載の方法。

4.5. 第一の部分は約 $90\sim95\%$ である、特  
許請求の範囲第43項記載の方法。

4.6. 段階(c)における押出し前に混合物に対し  
て少なくとも1種の添加物を加えることを更に包  
含する、特許請求の範囲第30項記載の方法。

4.7. 添加物は弾性添加物である、特許請求の  
範囲第46項記載の方法。

4.8. 弾性添加物は硝酸アルミニウムである、  
特許請求の範囲第47項記載の方法。

4.9. 添加物は水性水酸化アンモニウムと無水  
のアンモニアガスから成るグループより選択する

- 14 -

均等から成る、特許請求の範囲第4項記載の方法。

50. 炭素は水性水酸化アンモニウムである、特許請求の範囲第4項記載の方法。

51. 中和材料は無水アンモニアガスである、特許請求の範囲第4項記載の方法。

52. 段階(b)における混合時間は約15~70分である、特許請求の範囲第30項記載の方法。

53. 段階(d)における乾燥は徐々に且つ均一に行なり、特許請求の範囲第30項記載の方法。

54. 乾燥は押出物を加熱区域中で連続的に移動させながら遂行する、特許請求の範囲第53項記載の方法。

55. 段階(e)における乾燥は回転乾燥機中で行なり、特許請求の範囲第30項記載の方法。

56. 段階(e)における乾燥は回転乾燥機中で連続的に行なり、特許請求の範囲第55項記載の方法。

- 15 -

径分布が調節してある純転移アルミナ触媒押出物を製造することを目的とした報告は、ほとんどない。第一には、0~500オングストローム単位の範囲のマイクロ細孔から成る大きな細孔容積を有することであつて、これらの細孔は全表面積のほとんど全部を占め且つ細孔直径中央値の周りに狭い分布を有している。第二には、1000オングストローム単位を超える直径を有する大きなマクロ細孔から成る顕著な細孔容積を有することであるが、これらの細孔は全表面積のきわめて僅かな部分を占めるに過ぎない。第三には、これらの押出物が、それらの開放細孔構造にかかわらず、たとえ破砕強度および耐摩損性のような、堅れた機械的性質を兼ね備えているということである。500~1000オングストローム単位の範囲にある中間の大きさのきわめて僅かな細孔部分によつて大小の細孔構造が相互に結び付けられている、この種

- 17 -

法。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は、触媒担体として適する、良好な機械的性質と制御した細孔径分布を有している、純粋な転移アルミナ押出物およびそれらの製造方法に関するものである。この押出物は、マクロの大きさの細孔から成る少なくとも0.10cc/gの第一の細孔容積、90~210オングストローム単位の範囲に調節した細孔直径中央値を有するマイクロの大きさの細孔から成る少なくとも0.60cc/gの第二の細孔容積、および0.05cc/g未満の中間の細孔容積を伴う2モードの細孔径分布を有している。押出物は、希土類処理によつて更に安定化することができる。

多くの異なるアルミナの形態から成る触媒担体が公知である。しかしながら、3基幹特性を有する本質的に2モード細孔構造を与えるように細孔

- 16 -

の押出物については、文献にもあまり論じられていない。

リーチ (Leach) に対するアメリカ合衆国特許3898322号は、大きな範囲にわたる細孔直径分布による2モードの細孔容積分布を有する触媒担体を開示している。全細孔容積の20~40%を占める径の小さい細孔は、約40~100オングストローム単位の細孔直径を有する細孔から成っている。大きいほうの細孔は、約250~800オングストローム単位の細孔直径を有している。かくして、全体的な細孔径分布は小さいほうの細孔に向う傾向がある。

ライリー (Riley) に対するアメリカ合衆国特許3770617号は、下記の3細孔径範囲による特別な細孔径分布を有するアルミナ担体を開示している。最も大きいものは、2000オングストローム単位を超える細孔から成っており、こ

- 18 -

れは全細孔容積の30~100%を占める。第二の大きさは、200~2000オングストローム単位にわたる細孔から成っており、これは全細孔容積の0.5%から4%未満の僅かな量を占めるのみである。最後に、30~80オングストローム単位の臨界の細孔から成り、それは表面積の50%よりも多くを占める。この特許の実施例2および3に見るように、全細孔容積の約半分はこれらの小さな細孔に依存し、それ故ライリーらの担体は、小直径マイクロ細孔を有するものとして特徴付けることができる。その上、ライリーらの担体は、安定剤として0.5~6%のシリカの存在を必要とし、それ故、純転移アルミナに關するものではない。

ワーセン (Warthen) に対するアメリカ合衆国特許3,853,789号は、きわめて大きなマクロ細孔度を伴なり、大きな表面積を有するマクロ細

- 19 -

ず、それ故、この種の押出物の製造のためには、種とんど考慮とされない。この特許は、それ自体独立の構成としてのアルミナ担体に対する何らの特徴をも示していない。アルミナ担体を用いている僅か二つの実施例においても、種々の細孔直径における分布の本質に關しての細孔径分布についての詳細なキャラクターゼーションは存在しない。例れの場合においても、600オングストローム単位未満のマイクロ細孔領域にある細孔容積は約0.527cc/gの範囲の比較的僅かな量であるに過ぎず、本発明において規定する0.6cc/gの限界よりも明らかに低い。

大小の細孔径分布の組合わせを有する押出物を開示しているその他の特許も存在するが、両細孔径間の臨界性については何らの焦点をも当ててはいない。これはリーチ (Leach) に対するアメリカ合衆国特許3,975,510号であり、この特許

- 21 -

孔アルミナ押出物に關するものである。マクロ細孔度がきわめて大きいので、細孔容積の40%を超える部分が3500オングストローム単位よりも大きな細孔に依存する。これらの押出物は、0~500オングストローム単位の範囲にある細孔直径を有するマイクロ細孔から成る細孔容積を実質的に有していない。

ウィルソン (Wilson) に対するアメリカ合衆国特許3,898,155号は、炭質油の脱金属および脱硫のためのアルミナ触媒を開示している。この触媒は、W-B族金属およびアルミナと混合させた少なくとも1種のW族金属を有している。この複合生成物は、全細孔容積の10~40%を占める600オングストロームを超える細孔から成るマクロ細孔領域を有し、細孔容積の残りの部分はそれよりも小さいマイクロ細孔から成っている。この特許はアルミナ担体の製造方法を開示してあら

- 20 -

は押出し工程に先立つ有機溶剤によるアルミナの処理によつて製造した低密度、高多孔度アルミナ押出物に關するものである。この特許中の第2および第3装中に示した500オングストローム単位未満のマイクロ細孔領域の詳細な細孔径分布から、多くの小さな寸法の細孔を包含する、細孔直径中央値のまわりの比較的広い細孔径分布がみられる。細孔直径中央値の前後に分布する狭い細孔径分布はこの特許では達成されていない。マイクロ細孔直径自体は小さく、88オングストローム単位未満である。その上、機械的性質については全く記述されていない。

本発明の1目的は、アメリカ合衆国特許4,154,812号においてサンチエス (Sanchez) らによつて開示された、結晶形態で存在する約70乃至約85重量%の全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を有する微結晶状ブノイドペーマイト-ペーマイト中間体である新規ア

- 22 -

ルミナ粉末（以下にアルミナと記す）を製造すること、良好な機械的および熱的安定性を包含する触媒担体として良好な性質を有する押出し形態にある触媒担体を製造することである。

本発明の他の目的は、新規アルミナ粉末を押出し前および押出し後の煅焼段階において処理することによつて、マイクロ細孔から成る大きな比表面積と1,000～10,000オングストローム程度の範囲の孔径を有する細孔から結果する顕著なマクロ細孔容積を伴つた500オングストローム単位よりも小さい孔径を有する細孔から結果する大きなマイクロ細孔容積を有している押出物の形態にある、2モード触媒担体を製造することにある。これらの大きな細孔は高表面積のもととなる小さな細孔への容易な接近を提供する。

本発明の別の目的は、マイクロ細孔とマクロ細孔の大きなフラクシオンから成る2モードの細孔徑

- 23 -

アルミナ押出物を取得することにある。

本発明の他の目的は、乾燥アルミナ粉末のみでなく、乾燥粉末とそれから乾燥粉末を取得する洗浄した微細濾過ケーキの混合物をも用いて押出物を製造することにある。押出す組成物に対して再循環微細物を添加することもできる。

本発明の別の目的は、場合によつては、平均破砕強度を増大させる少量の活性添加物を添加することによつて、押出物の機械的性質を向上させることにある。

本発明の他の目的は、場合によつては、押出物の熱安定性を高めることが望ましい場合に、希土類組成物を押出物に添加することにある。

これらの目的およびその他の目的は、本発明の説明の進行につれて明白となるであろう。

アメリカ合衆国特許4,154,812号記載の新規アルミナ粉末を特別な条件下に押出すことによ

- 25 -

分布を示すアルミナ押出物の製造方法を提供することにある。該マイクロおよびマクロ細孔は、介在する中間的な細孔度をほとんど伴わずに、直ちに相互に結合している。

本発明の他の目的は、マイクロ細孔の細孔直径中央値を適当な煅焼温度によつて調節し且つマクロ細孔の細孔直径中央値を押出し前の混合条件によつて調節してあるアルミナ押出物の製造方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、細孔直径中央値の周りの有効細孔径分布が狭い範囲内に保たれているアルミナ押出物を取得することにある。

本発明の更に他の目的は、マイクロ細孔容積を顕著に変化させることなく押出物を約1000乃至約1600°Fの温度に加熱することを可能とする熱安定性を有しながら、たとえば高い破砕強度と低い摩損減量のような良好な機械的性質を有する

- 24 -

つて、2モードの細孔径分布を包含するきわめて特異な性質を示す、押出し形態にある触媒担体を生成せしめることができるということが予想外に見出された。表面積は、本質的に出発粉末の性質と押出物に加える煅焼の条件、たとえば時間と温度、によつて調節されるのに対して、マイクロ細孔度は約800°乃至約1,900°F、更に好ましくは約1,000°乃至約1,600°Fの温度範囲内の煅焼条件には本質的に影響を受けないことが認められた。マクロ細孔度は混合と押出しの条件によつて決定され、煅焼温度の変化は、ほとんどまたは全く影響がないことが見出された。

0～500オングストローム単位の範囲にあるマイクロ細孔から成る実質的な細孔容積を有する本質的に2モードの細孔構造を取得するように細孔径分布が調節してあるアルミナ触媒担体が製造される。これらの細孔は全表面積の中のきわめて高

- 26 -



い割合を提供する。1000オングストローム単位よりも大きい細孔から成る比較的大きな容積の細孔も存在する。しかしながら、これらのマクロ細孔は、ほとんど表面積に寄与しない。その代り、これらのマクロ細孔は大きな分子が触媒粒子中に入つて触媒活性が存在するマイクロ細孔に容易に到達することができるようにするための接近通路として役立つ。マイクロ細孔領域とマクロ細孔領域は、あらゆる実用目的のために、500~1000オングストローム単位の範囲の中間的な寸法の、きわめて密かに過ぎない細孔の部分の存在によつて、互に相互に結合している。

マイクロ細孔容積はアルミナ出発粉末から生じ、且つ明らかにこの好適出発材料に独特に依存する。本発明の好適な押出物は、実際の製造工程において遭遇する割合および押出し条件による影響に対して本質的に敏感でないマイクロ細孔度を有してい

- 27 -

これは95%を超えることが一層好ましく、多くの押出物において、表面積の98%を超える部分がこれらの細孔に由来している。煅焼温度を変え、ことによつて、マイクロ細孔領域の直径中央値を約90オングストローム単位から約210オングストローム単位までの範囲に調節することができる。

本発明の製品の独特な特徴的な性質の一つは、本質的に本発明の製品が中間的な細孔度を示さないということである。中間的な細孔容積は0.05 cc/gを超えないことではなく、0.03 cc/g以下であることが好ましい。この独特な性質は、出発アルミナ粉末の本質に関係するものと思われるが、それによつてマクロ細孔からマイクロ細孔への直接的な接近が可能となり、かくして触媒点への拡散および触媒点からの拡散が容易となるものと考えられる故に、重要なことである。

- 28 -

る。このマイクロ細孔度の実効の欠如は、押出物を約800°F乃至約1900°Fの加熱条件の範囲にわたつて煅焼する場合にも、脱められる。約1000°F乃至約1600°Fの一層好適な煅焼範囲においては、マイクロ細孔領域中の細孔容積が本質的に同一の寸法に保たれるので、相対的な安定性が発現される。たとえば、1600°Fで煅焼した試料の細孔容積は、1000°Fで煅焼した相当する押出物の細孔容積と5%以下の相違があるにすぎず、その相違は好ましくは2%以下である。この温度範囲は、ガンマアルミナが安定に存在する範囲と大体等しい。それに対して、異なる熱処理は、表面積の変化をもたらす。熱処理条件が厳しいほど、形成される表面積が小さくなる。表面積の大部分がマイクロ細孔に依存する。すなわち、表面積の90%よりも多くが、500オングストローム単位以下の直径を有する細孔に由来する。

- 28 -

本発明の押出物のもう一つの特性は、マクロ細孔容積が煅焼条件に対して本質的に鈍感なことである。このことは、望ましいマイクロ細孔構造の特別な性質とそれを達成するために用いる煅焼温度に關係なしに、これらの大きなマクロ細孔がマイクロ細孔中にある触媒点への妨害のない通路を提供することができるという理由で、有利な性質である。反応物と生成物の拡散による出入が、迅速に且つ効果的に生ずる。この容易な拡散は、特定のマイクロ細孔径分布と表面積とは無関係に達成することができる。

本発明の押出物の別の独特な性質は、マイクロ細孔直径中央値の周りのマイクロ細孔の均一性である。それ以下ではマイクロ細孔容積の5%が存在するみのマイクロ細孔直径( $D_1$ )と、それ以下にマイクロ細孔容積の95%が存在するマイクロ細孔直径( $D_{95}$ )によつて限られる有効マイクロ細孔範囲は

- 30 -

全マイクロ細孔容積の90%を占める。

マイクロ細孔径分布の均一性の尺度は、直径中央値 ( $D_{50}$ ) の有効細孔径範囲 ( $D_{90} - D_{10}$ ) に対する比によつて与えられる。この比は、均一性指数と呼ばれ、記号  $U$  によつて表わされる。大きな  $U$  の相対値は、均一性が高いことを意味するのに対して、小さな相対値は、均一性が低いことを意味する。数学的には、均一性指数は下式によつて与えられる：

$$U = \frac{D_{50}}{D_{90} - D_{10}}$$

本発明の生成物はすべて約 0.65 よりも大きく、好ましくは 0.60 よりも大きい均一性指数を示す。もつとも好適な生成物は 0.70 よりも大きな " $U$ " 値を示す。

本発明の押出物は、大きな細孔容積を有しているのかかわらず、きわめて良好な機械的性質を

- 31 -

出物の圧縮かさ密度である。

$D$  はインチ単位での平均押出物直径である。

$L$  はインチ単位での平均押出物長さである。

$k$  は本発明の押出物のすべてに対して少なくとも 90、好ましくは少なくとも 100、本発明のもつとも好適な押出物に対しては少なくとも 120 の値を有する係数である。

たとえば、直径 1/8 インチ (0.125 インチ)、長さ 0.20 インチの、38 ポンド/立方フィートの圧縮かさ密度を有する押出物に対しては、平均破砕強度は 10.7 ポンド、好ましくは 11.9 ポンド、もつとも好ましくは 14.2 ポンドを超える。

本発明の押出物の平均破砕強度の最低限界を計算するために圧縮かさ密度の測定値を直接に入手することができない場合には、圧縮かさ密度値を、後記式(II)を使用して全細孔容積測定値から計算することができる。この特定の計算のための、立方

- 33 -

有していることによつて特徴的である。たとえば、

本発明の押出物の機械的性質は、その破砕強度によつて認められるように、きわめて高い。特定の製品の平均破砕強度は、いうまでもなく、押出物の寸法およびその密度に依存する。一般に、押出物が大きければ大きいほど破砕強度が大となる。また、破砕強度は一般に、圧縮かさ密度と平行する。これは、圧縮かさ密度は押出物の全多孔度と逆比例することにより、理解することができる。また一般に多孔度が大であるほど製品が弱くなる。

本発明の押出物は、下式によつて与えられる限界を超える破砕強度を有している：

$$ACS > k d D^2 L$$

ここで：

$ACS$  はボンド・フォースで表わした平均破砕強度である。

$d$  は立方フィート当りのボンドで表わした押

- 32 -

フィート当りのボンドで表わした圧縮かさ密度

" $d$ " は、下式から計算できる：

$$\frac{1}{d} = 0.025 \left( V + \frac{1}{\rho} \right)$$

ここで：

$V$  = 全細孔容積、 $cc/g$

$\rho$  = アルミナ骨格の結晶密度、 $g/cc$

良好な機械的性質は、本発明の押出物において認められる。7 重倍よりも小さく、好ましくは 5 重倍よりも小さい、低い機械減衰によつても証明される。

機械的性質は、少量の塑性添加物の添加によつて更に向上させることができ、且つ押出物は乾燥アルミナ粉末をそれを取り得るための洗浄した懸濁している濾過ケーキと混合することによつて、経済的に製造することができる。押出すべき組成物の配合においては、先行する押出物の製造から再

- 34 -

調整させる微細物をも加えることができる。押出物の熱安定性は、押出物に対して希土類化合物を添加することによつて向上させることができる。

このように、本発明は、触媒点への容易な到達の経路として働き、大きな、調節可能な且つ安定なマクロ細孔層を調製するアルミナ押出物を提供する。これらの触媒点は、調節可能な直径中央値を有するミクロ細孔内に位置する、調節可能な表面区域上に位置する。従って、中間的な細孔度の不在は、マクロ細孔度とミクロ細孔度の間の直接の結合を有する構造を提供し、それ故、1領域から他領域への直接的な到達または拡散を容易にする。

#### 術語の定義と測定方法

本明細書中で使用する術語の多くは、多様な解釈が可能である。混乱を避けるために、本明細書中で用いる術語は、下記またはそれらの測定のため

- 35 -

る。通常の用語においては、これらの標準物中の全細孔がきわめて小さいものとして外観されるであろうが、本明細書においては、これらの4範囲に対して相対的に記述するものとして、比較的な術語を選ぶ：

- ・ミクロ細孔容積、これは500オングストローム単位よりも小さい直径を有する全細孔の細孔容積である。
- ・中間細孔容積、これは500～1000オングストローム単位の範囲の直径を有する細孔の細孔容積である。
- ・マクロ細孔容積、これは1000～10000オングストローム単位の範囲の直径を有する細孔の細孔容積である。
- ・超マクロ細孔容積、これは10000オングストローム単位(1ミクロン)を超える直径を有する細孔の細孔容積である。

- 37 -

めに用いる試験方法内のもので解決すべきである。

#### 押出物：

約0.5乃至約6mmの直径を有する、押出し方法によつて取得可能な、円筒内筒形のアルミナの大きな粒子。

#### 多孔度：

活性化した押出物内の空孔すなわち非アルミナ部分。多孔度の測定は内部の細孔中に存在する異相の物質を除くために試料を活性化し、且つ空孔を、たとえば炭素、水銀または水のような物質で、定量的な測定が可能となる特定の条件下に、満すことによつて行なうことができる。

#### 全細孔容積：

“全細孔容積”または“比全細孔容積”という術語は、活性化したアルミナの単位重量当りの押出物の全多孔度の測定値である。全細孔容積を、細孔の直径に依存して、任意的に4範囲に細別す

- 36 -

適用可能な各種の方法の中のどれかによつて全細孔容積を測定する場合には、その材料を代表する試料を採取することが肝要である。たとえば水銀注入法による全細孔容積の測定のように、試料の量が太である場合の方法においては、押出物を比較的多量に使用することができる。しかしながら、たとえば重量または更に特定のには水銀ボロシメトリー方法のような、僅かな試料を使用する方法においては、その少量の試料が、特性測定すべき押出物を代表しうるものであることが肝要である。このような場合には、多数の押出物を選択し、それらを便宜の方法によつて、たとえば乳鉢と乳桿によつて、少量のしかし分離した押出物の粒子が得られるまで、粉砕することから成る手順に従う。かくして得た粉砕した生成物を、たとえば20メッシュというような適当な目のふるいおよび細かいふるいを選別してふるうことによつて、

- 38 -

粉末から、および大きな断片または押出物から、中間的な大きさの断片を分離する。次いで中間的な大きさの断片を、細孔容積の特性測定のための試料の採取前に、十分に混合する。

全細孔容積は、以下の方法によつて測定することができる。所定重量の活性化押出物を、小さな容器（たとえばガラスびん）中に入れる。水を満たしたマイクロビペットを用いて、該試料を、全細孔が潤されて外表面がぬれ始める滴定の終点が生じるまで、水で滴定する。このような測定は、下式から計算される全細孔容積と一致する：

$$V = \frac{f}{d} - \frac{1}{\rho} \quad (\text{式1})$$

ここで

$V$  = 全細孔容積 (cc/g)

$f$  = 容器充填フラクション (約 1.5 ~ 2 の長さの直径に対する比を有する円筒体に対して

- 39 -

することを意味する。この活性化は、全材料が一様に試験されることを確実にする。次いで、シリンダーを全細孔が沈降し終つて一定の容量が得られるまで、揺動させる。次いで単位体積を占める試料の重量を計算する。圧縮かさ密度は、g/cc またはポンド/立方フィート (pcf) の単位で表わすことが便宜的である。

#### 水銀細孔径分布

活性化した押出物の細孔径分布は、部分的に水銀 porosimetry によつて測定することができる。水銀侵入方法は、当該細孔が小さければ小さいほど、その細孔中に水銀を押し込むために要する水銀圧力が大きくなるという原理に基づいている。かくして、脱気した試料を水銀に暴し、且つ加える圧力を徐々に増大させながら、それぞれの圧力増分において試料に侵入する水銀量を測定することにより、細孔径分布を測定することができる。

- 41 -

は、 $f$  は典型的には  $0.64 \pm 0.05$  である)。

$d$  = 圧縮かさ密度 (g/cc)

$\rho$  = アルミナ骨格の結晶密度 (g/cc) (無形アルミナ型に対しては典型的には  $3.0 \sim 3.5$  g/cc)

押出物が直径 10000 オングストローム単位よりも大きい細孔を有していない特定の場合には、全細孔容積は、後記のような水銀浸透によつて測定することができる。

#### 圧縮かさ密度：

目盛りの付いた容器内に試料を容れるために十分な大きさの目盛り付きシリンダー中に、所定重量の活性化押出物を入れる。本明細書で用いる場合の“活性化”という術語は、強制通風加熱器中で、または真空下に、たとえば 1000 度に至るまでというような高温度で、細孔からすべての揮発性物質を除くために十分な時間にわたつて、処理

- 40 -

平衡圧力とその圧力において水銀が侵入する最小細孔の間の関係は、下式によつて与えられる：

$$r = \frac{2\sigma \cos\theta}{P} \times 10^8 \quad (\text{式2})$$

ここで

$r$  = 細孔半径、オングストローム単位、

$\theta$  = 接触角、度

$\sigma$  = 表面張力、ダイン/cm、

$P$  = 圧力、ダイン/cm

本明細書中に示す測定のために使用した装置は、アメリカン インストルメント カンパニー、シルバースプリング、メリーランド製の、アミンコ 60000 ポロシメーター、4-7125 型であり、その能力は  $3.5 \sim 10000$  オングストローム単位の細孔径分布の測定が可能である。

#### 平均ミクロ細孔直径：

平均ミクロ細孔直径は、ミクロ細孔容積と表面

- 42 -

炭から計算することができるパラメーターである。  
この計算は細孔の形状に対する円筒形モデルに基づいている。このモデルに基づいて、平均ミクロ細孔直径は、下式によつて与えられる：

$$\bar{D} = \frac{40.000V}{S} \quad (\text{式3})$$

ここで

$\bar{D}$  = 平均ミクロ細孔直径、オングストローム単位

$V$  = ミクロ細孔容積、 $\text{cm}^3/\text{g}$

$S$  = 表面積、 $\text{m}^2/\text{g}$

#### ミクロ細孔容積直径中央値

ミクロ細孔容積直径中央値、簡単にはミクロ直径中央値、は分割パラメーターである。ミクロ細孔容積を、ミクロ直径中央値よりも大きな細孔から成る半分と、それよりも小さい細孔から成る他の半分の2部分に分割する。ミクロ直径中央値は

- 43 -

定することが可能である。細孔容積は通常は、アルミナ1g当りの $\text{cm}^3$ の単位で表わされる。

#### 窒素BET表面積：

窒素BET表面積、またはもつとも一般的に、試料の表面積は、ブルナウアー、エメットおよびテラーの文献〔S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)〕中に記載の方法によつて測定する。この方法は、細孔表面上への窒素の凝縮に基づいており、低くは約10オングストローム単位の間隔までの直径を有する細孔の表面積の測定のために有効である。吸着される窒素の量は、担体の単位重量当りの表面積と関係する。通常はこれは $\text{m}^2/\text{g}$ アルミナの単位で表わされる。

表面積は、ここ数年間に発展した、BET表面積に対して用いた窒素吸着と同じ原理に基づく類似の方法によつて、測定することもできる。特定

$D_{50}$ の記号で表し、オングストローム単位で表わすことが便宜的である。

#### マクロ細孔容積直径中央値

マクロ細孔容積直径中央値、または簡単にマクロ直径中央値は、 $M.D_{50}$ の記号で表わす。これは、マクロ細孔容積に対して適用する場合にミクロ直径中央値と同様に定義する。

#### 窒素細孔径分布：

活性化した押出物内の窒素細孔径分布は、液体窒素の凝縮における異なる窒素圧力に対しての構造内細孔中への純窒素の凝縮によつて、測定することができる。細孔構造内に凝縮した窒素の容積は、窒素分圧に比例し、直径600オングストローム単位までの細孔径分布を決定する。特別な限られた測定においては、600オングストローム単位に等しいかまたはそれよりも小さい直径を有する全細孔の容積の和から成る窒素細孔容積を測

- 44 -

の測定方法に依存して、与えられた試料に対して与えられる表面積測定値の多少の変動が存在する可能性がある。±10%に至るまでの変動が生ずる可能性がある。

#### 収縮：

所定量の粒子をメスシリンダー中に入れ、圧縮かさ密度の測定におけると同様に、もはや沈降が生じなくなるまで振動させる。次いでこの試料を1800°Fのマッフル炉中に24時間置く。この乗熱の終了時に、沈降が生じなくなるまで振動させたのち、再びその容積を測る。加熱後の容積の減少を最初の容積に基づいて計算し、容積収縮百分率として表わす。

#### 平均破砕強度

破砕強度は、円筒状の粒子を、たとえば、チャールス ファイザー アンド カンパニー、インコーポレーテッド、630フラッシングアベニュー

- 45 -

一、ブルックリン、ニューヨーク製のファイザー  
硬度試験機、T M 1 4 1 - 3 3 型のような試験機  
の2枚の平行板の間に、粒子の長軸を板に平行に  
置くことにより測定する。手の圧力により両方  
の板を徐々に押し付ける。粒子を破砕させるため  
に要する力の大きさを、ポンド・フォース単位に  
修正してあるダイヤルにより記録する。全量悉  
くに対して統計的に有意な測定を得るために十分  
な数（たとえば50）の粒子を破砕する。個々の  
効果から平均値を計算する。

#### 試験装置

試験すべき材料の一定量（50 g）を、金製入  
口孔に接続する特別な構造の逆さにしたエルレン  
マイヤー フラスコ中に入れる。14メッシュの  
ふるいでおおつた大きな（1インチ）出口を、フ  
ラスコの平らな底に設ける。高速の乾燥窒素ガス  
を入口孔を通じて流入させることにより、(1)粒

- 4 7 -

るアルミナ粉末の水懸スラリーの電位差測定によ  
つて行なわれる。

#### アルミナA:

商業的に入手することができる微結晶性アルフ  
アアルミナー水和物粉末。これはアメリカンシ  
ナミッド社からPAアルミナ粉末として入手するこ  
とができる。

#### アルミナC:

商業的に入手することができる別の微結晶性アル  
フアアルミナー水和物粉末。これはコノコケミ  
カルからキャタパルSBアルミナとして入手する  
ことができる。

#### アルミナB:

サンチエズらに対するアメリカ合衆国特許41  
5 4 8 1 2号の方法に従つて製造したアルミナ粉  
末。これはやはり別の微結晶性アルフアアルミナ  
ー水和物である。

- 4 9 -

特開昭56-150435(13)

子を相互に循環させ、それによつて摩擦を生じさ  
せ、月つ21粒子自体をフラスコの上方の部分に押  
し詰め、それによつて強度の関数として押しつぶ  
す。材料を5分間試験して、残りの粒子を秤量す  
る。最初の試験舟の百分率として表わした試験装  
置の重量減を摩擦減量とする。

窒素流は、材料の密度に依存して、1分間当り  
約3.5~4.0立方フィート/分の範囲とする。流  
速は、粒子をフラスコの上端部分にぶつけるため  
に充分なものでなければならぬ。摩擦によつて  
生じた微細物は、窒素流によつてフラスコから運  
び出され、最初に入れた材料の重量減を生じさせ  
る。

#### 測定数:

アルミナ粉末の表面積の間接的な測定は、サン  
チエズ(Sanchez)らに対するアメリカ合衆国特  
許4,154,812号に記すようにして、硫酸によ

- 4 8 -

#### アルミナベータ:

多量のベータアルミナ三水和物で汚染された、  
故意に破壊させたアルミナB。

#### 押出しのための粉末の選択

アルミナ触媒担体の製造において、好適材料は、  
ここに参考として挙げるサンチエズらのアメリカ  
合衆国特許4,154,812号に開示されているよ  
うな、微結晶性ブソイドペーマイト-ペーマイト  
中間体（以下においてはアルミナBと記す）であ  
る。

上記特許に記載されているように、アルミン酸ナ  
トリウムと硫酸アルミニウムの細微した反応によ  
つて製造した、部分的に乾燥した水和アルミナは、  
ペーマイトとブソイドペーマイトの間で中間体で  
ある。アルミナのこの形態は、結晶構造内に吸収  
された特別の水分子を有するアルフアアルミナ  
ー水和物であつて、式 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ を有し、ここ

- 5 0 -

で $x$ は1よりも大きく2よりも小さい値を有している。アルミナ粉末は式 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ において $x=2$ の値によつて示す水準より多くの付加的な非吸蔵水を含有していてもよい。たとえば、約4以上の $x$ の値に相当する40~50重量%の全水分が可能である。その結晶性相、結晶化率および微細のクリスタリットの平均径を包含する、生成物のペーマイト-ブソイドペーマイトの性質は、X線回折方法によつて測定することができる。

このアルミナは、約6.2乃至6.5オングストローム単位、好ましくは約6.3乃至約6.4オングストローム単位にわたる〔020〕 $d$ -間隔によつて特徴付けることができる。中間的ペーマイト-ブソイドペーマイト状態を示す。〔020〕ピークの半値全幅距離は、約1.65乃至約1.85オングストローム単位、好ましくは約1.75乃至約1.80オングストローム単位の範囲である。

- 51 -

な、望ましくない結晶相への転化を測定することである。無定形の水和アルミナは結晶化する傾向がある。生成する特定の結晶相は、結晶化の間におけるアルミナの環境の本質に依存する。ペーマイトまたはブソイドペーマイトから成り且つ高い割合のゲル成分を含有する材料は、アルカリ性の水性環境中で長時間にわたつて高濃度暴露と、アルミナペーダ三水和物(バイヤライト)へと結晶化する。それに対して、ほとんどまたは全くゲル成分を含有しない材料は、アルカリ熱成の同様な条件下に、バイヤライト結晶相を発現しない。かくして、低い濃度で調製した、高率のゲルと相互に分散したブソイドペーマイトを主成分とするアルミナは、たとえば10というような高い $pH$ の水酸化ナトリウム水溶液中で約120分において少なくとも約18時間熱成するとバイヤライトを発現するが、そのほかは、その結晶性についての

- 53 -

比結晶化率については、粉末は $Al_2O_3$ の全量に約70乃至約85重量%が結晶状態で存在する。

ペーマイト-ブソイドペーマイト生成物は、更に、高い結晶の純度によつて、小さなクリスタリットの大きさ、すなわち微結晶性によつて、および中間的な相対結晶化率によつて、特徴的である。これらの点に関して、この生成物は、結晶性物質の無定形ゲルに対する制御した比を与える条件下に製造するということによつて、独特である。これは、生成物中の無定形ゲルの分率が、きわめて高いか、または、ペーマイトにおけるように、ほとんど存在しないかの何れかである他のアルミナとは、対照的である。結晶化度の中間的な性質は、押出物を製造するために使用する場合に粉末に独特且つ特別な性質を与える。

この粉末の性質を測定するためのもう一つの方法は、ゲル成分の、たとえばバイヤライトのよう

- 52 -

本質がほとんど変化しないままに保たれる。このことは、バイヤライトの生成は、ブソイドペーマイトの減少または消失によるのではなくて、無定形のアルミナゲルからそれが生じていることを示す。それに対して、サンチエズらの特許から取得した粉末は、同一の条件または194°F(90°C)において21時間の熱成成というような更に厳しい条件下に処理するときは、バイヤライトを全く生じない。このことは、粉末中のゲルの量がきわめて僅かであるか、またはさもなければより安定であるということを示している。

粉末を特徴付けるための更に他の方法は、異なる $pH$ における陰イオン界面化学吸着を測定することである。陰イオン化学吸着試験は、試験すべきアルミナ粉末の陰イオン水によるスラリーの調製、およびアルミナが不溶解である $pH$ 範囲にわたる既知の規定量の希硫酸によるこのスラリーの

- 54 -

取位置固定を包含する。換定は、酸がアルミナ生成物の中に拡散するために十分な時間が存在することを確保するために、ゆつくりと行なう。問題となる約9乃至約4のpH範囲においては、アルミナは不溶解であるので、酸による測定は、与えられたpHにおいてアルミナの表面上に固定または化学吸着される酸イオンの濃度の尺度とみなされる。異なるアルミナに対して、共通の出発点から特定のpHに達するまでに要する酸の量は、水性の媒体に懸されるアルミナ界面面積の大きさの相対的な尺度となる。きわめて高い結晶化度ときわめて大きなクリスタリット係を示す材料は、小さな界面面積を有し、その結果として、pHの所定の变化を達成するために僅かな量の酸を要するのみである。それに対して、ゲル含量がきわめて高い材料は、高い界面面積を示し、その結果として、同じpH変化を達成するために多量の

- 55 -

当量の酸が、粉末のスラリーのpHを約8.3から約4.0に変化させる。

比較的少量の結定形ゲルを含有するのみのこの出発粉末は、やはり熱的に安定であり、たとえば1800~1900°Fというような、液相に高い温度においてアルファアルミナへの転移を全く示さない。その代り、煅焼した粉末は、約1850°Fにおける約1時間の加熱後に、シータアルミナ、ガンマアルミナおよびデルタアルミナのX線回折図を有している。その上、この粉末は、このような温度においてきわめて大きな表面積を保持し、それは厳しい熱処理下に長時間にわたつて安定のままである。

約1850°Fにおける約1時間の熱処理後に、粉末は約100乃至約150  $\text{m}^2/\text{g}$ 、更に一般的には約110乃至約140  $\text{m}^2/\text{g}$ のBET型表面積を示す。これはまた約0.60乃至約0.80  $\text{cm}^3/\text{g}$

- 57 -

特開昭56-150435(15)

酸を必要とする。中間的な結晶性/ゲルの性質を有する生成物は、同一のpH変化を達成するために中間的な量の酸を必要とする。

たとえば、きわめて明確な大きなクリスタリットから成る100多結晶性アルファアルミナ水和物は、pHを約8.3の初期値から約4.0の最終値まで変化させるために、アルミナ1モル当り約53ミリ当量の酸を必要とするのみである。それに対して、ブソイドベーマイトの本質、結晶化度百分率およびクリスタリットの大きさが低い結晶化度を指し示す、低度で製造したアルミナは、同じpH変化を達成するために、アルミナ1モル当り約219ミリ当量の酸を必要とする。

サンチエズらの特許の組成物は、pH変化を達成するための酸の量が中間的であることを特徴とする。アルミナ1モル当り約130乃至約180ミリ当量、好ましくは約140乃至約160ミリ

- 56 -

$\text{cm}^3/\text{g}$ 、もつとも一般的には約0.64乃至約0.72  $\text{cm}^3/\text{g}$ の空隙相孔容積を示す。

サンチエズらの特許により製造した粉末は、下記の典型的な性質を有している。

吸着乾燥粉末	典型的な製品の平均	典型的な粉末の範囲
重量% $\text{Na}_2\text{O}$	0.03	0.01 - 0.15
重量% $\text{SO}_3^{2-}$	0.19	0.05 - 0.60
重量% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.03	0.02 - 0.066
重量% $\text{SiO}_2$	0.017	0 - 0.14
重量% $\text{TiO}_2$	27.9	22 - 40
かさ密度 ( $\text{lb}/\text{ft}^3$ )	24.0	20 - 34
$N_2$ BET 表面積* ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	420	300 - 500
$N_2$ 細孔容積* ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.82	0.65 - 0.95
結晶相 X線回折によつて 測定	(ベーマイト-ブソイドベーマイト中間体) アルファまたはベータアルミナ三水和物相は存在しない	

- 58 -



(20) d-間隔( $\text{\AA}$ )	6.37	6.2 - 6.5
半強度幅( $\text{\AA}$ )	1.77	1.65 - 1.85
測定数	188	130 - 180

#### 1850 Fで1時間乾燥した粉末

$N_2$ BET表面積* ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	131	100 - 150
$N_2$ 細孔容積* ( $\text{cc}/\text{g}$ )	0.73	約0.60 - 0.75

結晶相  
X線回折により測定

多少のガンマアルミナおよび  
/またはデルタアルミナを伴  
なり、主成分としてのシータ  
アルミナ。  
アルファアルミナは存在しない。

\* 750 Fで30分間の活性化後に測定。

#### 押出し手順

本発明の押出し方法の実施においては、使用する粉末を、先ず適当な押出しペーストおよびそれからの生成物を与える性質を取得するために必要な時間にわたって、水と混合する。たとえば、比

- 59 -

較、使用する添加剤など、によつて異なる。本発明の遂行においては、押出しのための混合物中のアルミナ濃度は、約32~42重量パーセントの範囲、より好ましくは約35~39重量部の範囲とすることができる。水の濃度が高過ぎる場合には、流体状の生成物が生じ、それは固体粒子を与えるように押出すことはできない。それに対して、含水率が低過ぎる場合には、材料は乾き過ぎているので押出しが困難であり、且つ凝集粒子を形成しない。

好適な成形態においては、使用するべきアルミナ粉末の一部分、たとえば使用するべきアルミナの約半分を混合槽中に入れ、次いで必要な水の全量を加える。この最初の混合物を、この初期分散段階において数分間混和することによつて、きわめて均一な流体生成物を取得する。全アルミナ中の一部のみを使用する最初の混合時間を分散時間と呼

- 61 -

特開昭56-150435(16)

較的小さな押出物のパツチを製造する場合には、イリノイ州シカゴのナショナルエンジニアリングカンパニー製のシンブソン混合粉砕機のような粉砕機を用いて、水と乾燥アルミナ粉末を混合することができる。これらの両成分を緊密に混合することができるその他の混合装置を用いることもできる。たとえば、多量の混合が望ましい場合には、たとえばミシガン州、サギノーのペーカー・パーキンス社製のもののようなシグマミキサーを、有利に使用することができる。

水のpHは、たとえば水酸化アンモニウムのような適当な塩基を用いて、8~11というようにアルカリ性範囲に調節すればよい。選択する水の量は、望ましいレオロジック性質を有する押出しペーストを形成させるために必要な量に基づいている。この點は、アルミナの性質と、混合の間に使用する特定の条件、たとえば混合時間、混合濃

- 60 -

び、記号1、で表わす。次いで残りのアルミナを加えて全混合物に種々の時間の混和を施す。全アルミナ濃度における第二の混合時間を単に混合時間と呼ぶ。全量のアルミナを1段階で使用する場合には、混合時間を単に記号1で表わす。

この混合時間の間に系に加えるエネルギーがアルミナ粒子の性質を修飾して、それを押出できるようにし且つ押出して押出物に成形させるときに、それ自体結合することができるようにする。混合時間の長さは、たとえば使用するアルミナ粉末の性質、パツチの大きさ、固体濃度、混合機の力と形、温度、添加物の存在、ペーストのpHなどのような多くの要因に依存する。15~300分の範囲の混合時間が有効であるが、20~90分の混合時間をもつとも一般的に用いられる。

たとえば製造工場のような、大規模の操作においては、混合段階のための好適方法は、出発アル

- 62 -

ミナ粉末の空隙を密着して、しかも望ましい最終結果を再現性よく達成することができるように、作業者が比較的簡単な調節をすることが可能を具合に行なわれる。

きわめて特定の好適実施形態においては、混合段階は、以下のようにして行なうことができる：

1. 予備段階によつて、押出すべきペースト中のアルミナの濃度およびその充填率、並びに所定のパンチの大きさに対する所望の混合物において望ましい結果を達成するために要する混合時間を定める。
2. アルミナ粉末の水分を測定する。
3. パンチ中で使用すべき粉末Bと水の公称分を計算する。
4. 混合機にアルミナの90～95%と必要な水の全量を加える。
5. 成分を5～約15分、好ましくは5～10分

- 63 -

シルバニヤ州、ノリスタウンのウエルディングエンジニアーズ社のオーグジュアリーウオーム押出機である。この装置は、混合物を望ましい直径を有するダイ穴中に押し込むウオームスクリーンを有している。後述する乾燥および製煉の間の押出物の収容のために、所望する最終押出物の大きさよりも大きなダイ穴孔を設けなければならない。たとえば、1/8インチの直径の押出物（すなわち0.125インチすなわち1.25ミル）に対しては、ダイの直径を約1.35乃至約1.60ミルの範囲とすればよい。同様に、約1/16インチの直径の押出物に対しては、ダイ径は、約0.65乃至約0.80ミルの範囲とすればよい。

これらの押出し装置は通常は、モーターによつて押出しペーストに加える入力を監視するゲージまたは計器を有している。典型的な操作においては、可変のスループットにおいて一定の動力の入

の範囲の時間（ $t_1$ ）にわたつて相対的に分散させる。

6. アルミナ粉末Bの少量ずつの段階的な添加を開始し且つ混合機の動力の必要量が高まるにつれて、それを調節する。予定した動力目標に到達するように粉末の添加を調節する。添加を中止する。
7. 約20乃至約150分、好ましくは約25乃至約50分の範囲の予定した望ましい全混合時間（ $t_1 + t_2$ ）にわたつて、この段階における混合を継続する。
8. 混合を停止してペーストを押出機およびその他の装置に移して、製造を完了する。
9. 結果を評価し且つその経験を将来の操作のための特定の中間的な目標を向上させるために使用する。

予定した混合時間に達したのち、混合物を押出機中に入力する。このような押出機の例は、ペン

- 64 -

力で行なうか、または一定のスループットにおいて可変の動力必要量下に行なうことができる。手順の要諦は一般的なことであり、この機械の技術において公知のその他の型式の監視装置を使用することができるということとは明らかである。

一定の長さの押出し生成物を製造することを望む場合には、種々の異なる設計の中から適人だ切断装置をダイの外側に位置させて、押出した材料を切断することができる。一般に、選択する長さは、制御した長さ（ $L$ ）と直径の比（ $L/D$ ）を与えるための押出物の直径に關係する。 $L/D$ 比は1：1乃至8：1の範囲で変えることができるが、好適値は約3：2乃至約5：1である。

ダイの外側に接する各種のカッターを使用することができる。その1例はウオームスクリーンの回転と同期的に回転する一組の刃である。刃の数の増減、回転速度の変化、ウオームスクリーンの

- 65 -

- 66 -

速度を調節することによる押出し速度の変化などによつて、更に調節することが可能である。その他の段階の押出物切断段は、押出物が流れる方向に対して垂直な軸の周りで回転する、高速回転ロッドである。ロッドの外表面をダイの外側から所望の距離に位置させる。材料がダイから望ましい長さまで押出されたのち、それは高速で回転するロッドと接触し、それが直ちに望ましい長さを有する押出し粒子をはじきとばす。あらゆる押出し生成物に対して適当な長さを確保するために、ダイの穴の同様な平行の列の前に一連の平行に回転するロッドを置くことができる。

大規模な工業的生産のためには、装置を始動させてから、それを連続的に1日24時間運転して、製品を製造することができる。もつと限定された装置タイプのバッチ規模に対しては、粉砕した混合物を最初に押出機に装入するとき、モータ

- 57 -

的な処理は、末端を丸くさせ、一方、それによつて押出物は摩擦しなくなる。

次の段階は、押出物を乾燥して、存在する水の実質的な量を除去することである。この場合の鍵となる局面は、加熱と水の除去の速度である。高温におけるきわめて乾燥した雰囲気の使用は、不均一な乾燥を生じさせる。このような場合には、乾燥した材料の表面がはがれ落ちるおそれがある。その上、押出物中の隣接する領域すなわち区域間の乾燥の著しい相違は、異なる収縮を与えて、ひずみと亀裂を生じさせるおそれがある。このような悪影響を回避するために、乾燥は均一に、月つ針ましくは徐々に進行すべきである。かくして、最初には粒子を、制御した湿度環境中で、たとえば130～170°F(54℃～77℃)の範囲のような、比較的低い温度で乾燥しなければならず、その後温度を次第に上昇させればよい。大規模

- 59 -

によつて加える力の値を監視して、安定させる。この安定化時間中に押出した初期の材料は、再循環させるためにとつておくか、または廃棄する。次いで安定化した状態に達したときに、望ましい製品を集める。この操作を、材料がなくなるまで、または作業を中止するまで、続ける。

次の段階は、押出物の末端を丸くしたい場合に使用することができる、任意的な段階である。連続的に押出される材料を所望の長さに切断またははじきとばす方法では、鋭い末端縁が生ずる可能性がある。このような鋭い縁および存在するおそれのある縁の不規則性を除去するためには、押出した粒子に斬回処理を与えればよい。たとえば、場合によつては、内壁に鋭い切れを有するバケットまたはたるのような容器中に粒子を入れ、次いでそれを回転させる。たとえば5分未満というような比較的短時間とすることができるこの任意

- 68 -

の工業的な操作に対しては、諸まづ押出物のベンド中に高温気流を流すことができるように穴が開けてある移動するコンベヤ上に、押出物を置く。この方式においては、生成物を隣接する加熱区域中に通すが、これらの区域においては、それぞれの区域はその前の区域よりも高温にしてある。このようにして、1～5時間、好ましくは1½～3時間で、粒子を申し分なく乾燥することができる。典型的には、生成物は200～300°F(93～149℃)、好ましくは220～280°F(104℃～138℃)の温度で排出する。

次の段階は、予め乾燥した粒子を凝縮することによつて、次いでたとえば白金、パラジウム、ロジウムまたはその他の貴金属、あるいは、たとえば銅、クロム、コバルト、ニッケル、モリブデンなどのような卑金属の酸化物の如き望ましい活性成分の配合によつて、触媒に転化させることがで

- 70 -

きる押出物を取得する段階である。この段階初期は、望ましいミクロ細孔率分布を与え、一方、適当な表面積の大きさを確保にする。炭酸鉄度は、希望するミクロ細孔率範囲に依存して、約800万乃至約2000万(約427℃乃至約1,093℃)の範囲で変えることができる。この加熱は回転型炭酸中で行なうことができる。

炭酸を数段階で行なつて、各段階の間に中間的な処理を与えることもできる。

#### 基本的な手順の変更

ある場合には、上記の基本的な手順を変えて、特別な効果達成することができる。たとえば、混合段階の間に、混合物に酸性の添加物を配合することができる。この段階は、時によると、混合中の機械的エネルギーの入力およびこのような添加物の配合によつて加えられる化学エネルギーによるアルミナ粒子の表面エネルギーを補足するた

- 71 -

れる。一般に、これらの添加物の存在は、混合物の粘度を上昇させ且つ所定の炭酸で混合する間に必要なエネルギーを増大させる。

酸性の添加物の使用と結び付いた最終的な一変法は、たとえば水性の水酸化アンモニウムまたは無水のアンモニアガスのような腐蝕を用いる、場合により混合段階の任意の時期に行なう、中和である。このような中和は、混合段階の終りに向つて押出しの直前に行なうことが好ましい。特別な場合には、中和は、押出しを容易にするように系のレオロジーを変化させることがある。要約すると、酸性の添加物は混合段階の間に混合を助けるために使用することができ、且つ引続く押出し段階を妨害しないように中和させることができる。生成するアンモニウム塩は明らかに熱分解性である。

またアルミナは、希土類を用いる含炭によつて、

- 73 -

めに、行なわれる。しばしば炭酸の性質の向上が達成される。一般に、炭酸の添加物は、空気中の炭酸炭酸中に揮発性物質に分解する酸性の化合物である。これは生成する押出物が良好な純度を示すことを保証する。分解可能な酸のアルミニウム塩を用いることから成る変法がある。炭酸に際して、これらの塩類は揮発性物質とアルミナに分解するので、純度に影響することがない。このような添加物の典型的な例は、たとえば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などのような有機酸、および塩酸、過塩素酸、硝酸および硫酸のような無機酸、並びにこれらの酸のアルミニウム塩である。これらの酸性の添加物の中で、硝酸、ギ酸、酢酸、硝酸アルミニウム、およびこれらの混合物が好適である。

酸性化合物の添加は、通常は混合段階の初期の間に行ない、多い場合はアルミナの約10%までとすることができるが、一般には5%以下に限ら

- 72 -

ね転移に対して熱的に安定化させることができる。一般に、炭酸中に均一に分散させた希土類を含有するアルミナは、純アルミナが受ける典型的な転移を受ける。しかしながら、その転移は純アルミナにおけるよりも華氏で数百度高い炭酸で生じる。このことは、押出物を高温における触媒担体として使用すべき場合には重要である。特定のアルミナ相の生成の遅延は、希土類の濃度と使用する特定の希土類に関係する。

ここで用いる希土類という用語は、周期表中で57〜71の原子番号を有するすべての元素、並びにイットリウムを包含する。熱的に安定化した押出物を調製するために用いることができる比較的好適な希土類の中には、たとえば、ランタン、セリウム、ネオジム、サマリウム、プラセオジムなど、および市販の希土類混合物がある。希土類化合物は、全押出物の重量の1〜15重量%、更

- 74 -

に好ましくは3~9が割合を占めるが、ランタノの存在が特に好適である。

安定化を達成するには、押出物を最初にとえは500~1,000下のような低温度において、アルファアルミナー水和物のガンマアルミナへの転移を達成するために十分な時間、脱酸する。転移を完結する温度が低いほど、生成するガンマアルミナは大きな表面積を有し、且つ材料は希土類による含炭に対してより良好となる。典型的には、800で1または2時間が、全くガンマアルミナから成り且つ300~500  $\text{m}^2/\text{g}$  の表面積を示す生成物を与えるために十分である。

含炭溶液は、如何なる可溶性希土類塩でもよいが、しかし処理が簡単である理由で好適な塩は、容易に熱的に分解するものである。このような塩類の例は、硝酸塩、亜硝酸塩、酢酸塩、ギ酸塩などである。硫酸塩のような塩は、他の可溶性塩に

- 75 -

めの注意をばらうことによつて、生成物は、もとの単純なアルミナと同様な構造特性、たとえば細孔径分布、を喪失す。異なる化学組成以外の主な相違は相転移の遅延であり、一方においてそれがより良好な熱安定性を与える。たとえば、シータアルミナの開始は2200~2300下までは生じない。いふまでもなく、特定のな数値は、含炭溶液中の希土類の濃度因子並びに分布に依存する可能性があるから、このような範囲は一般的な傾向の例であつて、特定のなものと考えるべきではない。

押出物を脱酸するために乾燥アルミナ粉末を使用することに加えて、乾燥粉末の取得に用いる湿つた伊過ケーキの一部を、乾燥粉末と組み合わせることもできる。伊過ケーキと粉末の混合物を使用することによつて、押出物の生成のための出発アルミナの中のかかりの量を、予備乾燥

- 77 -

かけると同じように必要には熱分解しないから、あまり望ましくない。如何なる塩を使用するにしても、高い希土類濃度の溶液を調製する。この度とんど飽和した溶液は、含炭させるべき生成物の細孔容積とアルミナ中に配合することが望ましい希土類の濃度を考慮して、望ましい濃度に希釈することができる。

含炭後、脱り始めかまたはそれよりも早くまで、行なうべきである。生成物の含炭が終つたのち、それを乾燥し且つ次いで脱酸するか、あるいは乾燥と脱酸を1段階で行なうことができる。

乾燥段階の間に水が除かれ、脱酸段階の間に希土類塩がそれらの希土類酸化物に分解する。脱酸段階の最高温度において、希土類酸化物はアルミナと反応して、相の転移を抑制する中間物または固溶体を生成する。

出発アルミナにおける構造的变化を避けるた

- 76 -

段階によつて処理する必要がなくなるために、製法工程におけるかなりの経済的な節約を達成することができる。基本的な手順のこの特定の変更においては、押出しペーストを生じさせるために必要な水のすべてが伊過ケーキから由来する。この変法の好適実施形態においては、伊過ケーキを混合装置に仕込み、短時間混合し、その後粉末を少しずつ、混合モーターへの動力の入力によつて測定されるような所望の濃度が得られるまで、徐々に加える。

基本的な混合手順の変更他の変更は、押出しペーストの調製における再循環乾燥物の使用を包含する。製法工程中に、所望の目的に合致しない少部分の生成物が生ずる。たとえば押出物の場合に、押出し操作の間に、場合によつては小さな粒子の破片または粒状の材料が生じる。時には、望ましい目録から外れた水の濃度でバッチを調製すると

- 78 -

とがある。和成操作の過程で、時々、そのほかのこのような“規格外”の材料が生ずる可能性がある。これらの材料は廃棄してもよいが、いうまでもなく、それは収率の低下と収入の減少を生じさせる。われわれは、このような“不合格”材料を、工場に再循環させることができるということを見出した。その手順は、これらの材料を取り出し、それをたとえば800～1200アというように比較的低い温度で乾燥し、且つそれをきわめて細かい粉末に粉砕することから成っている。それを乾燥する温度は、最終押出物の形成に使用すべき乾燥温度よりも高くはならない。これらの粉砕した再循環微細物はアルミナ粉末と共に押出し混合物中に配合することができる。

このような再循環微細物は、同じ基礎のアルミナ粉末から由来し、且つ低い温度における乾燥において本発明の生成物の構造と等しい内部細孔構

- 79 -

造の特定の実施例によつて明らかのように、本発明の押出物の製造におけるもつとも重要な一変数は、出発アルミナ粉末である。アルミナは、その中間的なベーマイト-ブソイドベーマイト本性によつて、望ましい機械的性質を達成しながら、2モードの細孔徑分布を示す押出物を調製するため、比類なく遊んでいる。粉末の結晶性成分は構造の基盤となる基本的な焼成ブロックを与えるのに対して、無定形ゲル成分は最終生成物中のクリスタリットを結合して良好な機械的性質を与える反応性の材料を提供する。

押出しペーストを調製するために用いる水の量は、初期の湿潤押出物中で水が占める容積分率とアルミナが占める容積分率を決定する。一般的に実施に際して、使用する水の量が大きいほど、生成するペースト中のアルミナ粒子間の平均間隔が大となる。一方、それだけ大きな細孔容積および

密度を實現するから、混合物へのそれらの配合は、各押出物の構造の本質を改変することがない。いうまでもなく、再循環微細物の使用を大きな割合で行なうときは、生ずる生成物に影響が生じる。しかしながら、実際の製造過程中で生ずる再循環微細物の割合は、生産量の約15重量多を超えることはなく、もつとも普通には10重量多未満である。

本発明の方法の実施に際しては、15重量多に至るまでの再循環微細物の割合を、生成する押出物の構造的性質に大きく影響を与えることなく、使用することができる。もつとも一般的には、約2乃至約10重量多にわたる再循環微細物の割合で、本発明の方法を実施することができ、その場合に生成物の変化は僅かにすぎない。上記の再循環アルミナ微細物の濃度において、実質的な節約が達成される。

生成物の性質に対する混合および押出し手順の影響

- 80 -

乾燥または乾燥における高圧の取組をもたず、濃度の割合の水の使用は押出すことができない流動性の、どろどろした混合物を与える。それに対して、最低限の水の使用は、生成物が押出しダイを詰まらせるかそれがあるような適度なペーストを与える。

混合段階の間、分散時間(1、)が重要である；しかしながら、アルミナを適切に分散させ終つたのちには、それ以上の時間は必要がない。典型的に、分散時間は、使用するパツチと装置の大きさに関係して、2～15分、もつとも一般的には8～12分の範囲である。

本発明の混合時間(1、)の前に、水中におけるアルミナの均一な分散を達成するために十分な時間ペーストを混合しなければならない。しかしながら、均一なペーストを与えるほかに、この特定段階の間に起る他の現象が存在する。この段階の間、ペーストの高い粘度的のために、混合は高

いエネルギー入力を必要とする。このエネルギーは系中で多くの望ましい効果の達成のために用いられる。たとえば、クリスタリットの破壊した粒子を剪断作用によつて小さな薄片に破碎する。系の温度を高くすることもできる。この混合段階中におけるもつとも重要な現象の一つは、クリスタリットまたは破壊した固体物の相対的な配列および充填である。エネルギーの入力は、粒子の押し固めを生じさせ、それに伴つて同程度の融合を保つために要するエネルギーが変化する。たとえば、動力計を備えたシグマ混合機においては、同一の刃の回転速度を維持するために要するエネルギーは、混合工程の第一段階の間に増大する。しかしながら、粒子を“加工”し且つ密着したのちには、エネルギー必要量が低下する。ペーストは可塑性が大きくなり且つ押出しが容易になる。

ペーストのレオロジー特性の達成は、しばしば

- 83 -

る。何れにしても、高濃度のアルミナは一般に、高粘度に緻密化したかさ密度と、比較的低い多孔度を与える。

それに対して、比較的希薄な系は、押出しが不可能であるかまたは、たとえ押出し可能であつたとしても、引続く加工の際に変形しやすい押出物を与える。一般に、煅焼した押出物は、粒子間の貧弱な結合のために、比較的弱い。

たとえば35~39重量%というような、もつとも望ましいアルミナの濃度範囲においては、たとえば全多孔度、破碎強度、乾燥中の収縮、圧縮かさ密度、耐摩損性、マクロ細孔度、ミクロ細孔度および細孔度係中央値のような基幹的な押出物の性質の間の良好な釣合いが達成される。

最適なアルミナ濃度内で、混合時間(1.)はマクロ細孔度に対して顕著な作用を有している。たとえば、シンブソン混合粉砕機においては、

- 85 -

押出しペーストのpHをアルカリ側にするときに一層容易となり、それ故、たとえばアンモニアのような塩基の使用によつてこの効果が生じる。たとえば硝酸、酢酸などおよび/またはたとえば硝酸アルミニウムのような酸性塩の如き添加剤を含む場合には、pHの調節は、必ずしも望ましくはない。

このようなきわめて複雑で多様なレオロジー的効果に対する説明はさておいて、われわれは一般に、アルミナBによつて行なう押出しに対して次のような傾向を認めることができる。

実験的な条件下に押出すことができるアルミナ濃度には最適範囲が存在する。この範囲は約32乃至約42重量%のアルミナとすることができるけれども、最も普通には35~39重量%の範囲が最適である。他の要因は同一として、混合ペースト中のアルミナの濃度が高いほど、押出し可能なペーストを取得するために要する時間が長くな

- 84 -

15~20分の程度の混合時間は、多少の、しかし十分ではない、マクロ細孔度を与える。それに対して、その時間を35~70分に増大させると、マクロ細孔度のかなりの上昇が生ずる。70分の程度を越した混合時間の延長は、それ以上の混合の効果は一般に僅かである。

マクロ多孔度の増大は、水銀浸透法で測定したときの全多孔度の増大をもたらす。本発明の押出物の水銀全細孔容積は約1.15乃至約0.75  $\text{cm}^3/\text{g}$ 、最も一般的には約1.00乃至約0.80  $\text{cm}^3/\text{g}$ にわたり、その間なお、平均破碎強度と7%以下、好ましくは5%以下の低い摩損減量を示すような、優れた機械的性質を示す。

その大きな細孔によるマクロ細孔容積は、高い表面積を有する小さなミクロ細孔への処理材料の到達のための容易な接近を提供する。0.10  $\text{cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは0.15  $\text{cm}^3/\text{g}$ よりも大きな最低マ

- 86 -

クロ細孔容積が大きい。それに対して、マクロ細孔容積が大き過ぎる場合には、押出物が機械的に弱くなる。前記のように、平均破砕強度と耐摩損性によつて測定されるような良好な機械的性質は、マクロ多孔度を約 $0.30 \text{ cc/g}$ 未満、好ましくは $0.25 \text{ cc/g}$ 未満の上限以内に保つ場合に、取得することができる。

マクロ細孔度のこのような変化は、マクロ細孔直径中央値の変化に反映する。本発明の生成物は約 $3000 \sim$ 約 $7000$ オングストローム単位、好ましくは約 $4000 \sim$ 約 $6000$ オングストローム単位のマクロ細孔直径中央値にわたっている。このような多孔度の限界は、圧縮かさ密度の限界に形を変えて表われる。本発明の生成物は、約 $27$ 乃至約 $38$ ポンド/立方フィートの圧縮かさ密度の範囲にわたっている。

#### 図面によつて示す本発明の特色

- 87 -

例においては $0.035 \text{ cc/g}$ の値を有している。他の場合におけるより好適な値は、 $0.03 \text{ cc/g}$ 未満である。

第2図は、一般に頻度プロットと呼ばれる細孔径分布のプロットを示す。横軸は便宜上オングストローム単位で測定した押出物内部押出管内の細孔直径( $D$ )を表わし、一方、縦軸は細孔直径( $D$ )に関するマイクロ細孔容積( $V$ )の連関数を表わす。典型的には、本発明の生成物に対しては、マイクロ細孔容積のこのようなプロットは、 $M$ 点において唯一の極大を有する筒形の曲線( $K, L, M, N, O$ )を与える。細孔径分布の本質を記述するためには、しぜしは4パラメーターが用いられるが、それは次のようなものである：

- (1) 曲線の極大が生ずる直径( $D_m$ )、これは最大頻度の直径という。
- (2) マイクロ細孔容積の5%を成す最小のマイクロ細

- 88 -

一般的に異なる細孔径分布、および異なる製造条件下のマイクロ細孔領域中の異なる細孔径の分布を、第1～4図に示す。

第1図は、本発明による特定の2モード細孔径分布アルミナ押出物に対する細孔直径の両数としての水銀細孔容積を示す線グラフである。この押出物に対しては、 $500$ オングストローム単位未満の直径を有する小さな細孔によつて特徴的なマイクロ細孔領域は、 $0.694 \text{ cc/g}$ という大きな細孔容積を有している。 $1000 \sim 10,000$ オングストローム単位の大きな細孔によつて特徴的なマクロ細孔領域は、 $0.245 \text{ cc/g}$ の細孔容積を有している。これらの両細孔容積モードとは別に、 $500 \sim 1,000$ オングストローム単位の細孔によつて特徴的な中間的な細孔の領域があり、これはきわめて小さな細孔容積を有している。一般に、これは $0.05 \text{ cc/g}$ 未満であり、この特定の実施

- 88 -

孔の部分の最大細孔直径(記号 $D_1$ によつて表わす)。

(3) マイクロ細孔容積の5%を占める最大のマイクロ細孔の部分の最小細孔直径(記号 $D_2$ で表わす)。記号 $D_2$ は、この限界が明らかにマイクロ細孔容積の95%を占める最小細孔の最大直径に相当することにより選ばれる。

(4) マイクロ細孔容積直径中央値、すなわち、より一般的に、直径中央値。

この場合、マイクロ細孔の半分が直径中央値よりも小さい細孔から成り、一方、他の半分が直径中央値よりも大きな細孔から成っている。直径中央値は記号 $D_2$ で表わされる。一般に、 $D_2$ および $D_m$ は一致しないが、相互に近似する。

きわめて均一な細孔径分布に対しては、直径中央値と最大頻度の直径はほとんど一致し、且つ鏡形の曲線の両側はほとんど対称的である。その上

- 90 -



に、 $D_{0.5} - D_0$  の値は、約 1000 方で吸着した材料に対しては、たとえば 110 オングストローム単位というように小さい。

第 2 図を参照すると、最大の隙間は  $M$  点において生じ、且つ最大細孔の直径は  $D_m$  点において生じる。波形の曲線 ( $K, L, M, N, O$ ) 下の面積は全細孔容積を表わす。線  $L - D_0$  で限られる、右側の隙をつけた区域は、吸着中の最小細孔を表わし、全マイクロ細孔容積の 5% を占める。線  $N - D_{0.5}$  で限られる右側の隙をつけた区域は、マイクロ細孔中の最大細孔を表わし、全マイクロ細孔容積の 5% を占める。 $D_0$  と  $D_{0.5}$  によつて限られる曲線下の白い区域は“有効”細孔容積部分と定義され、マイクロ細孔容積の 90% を占める。 $D_0$  から  $D_{0.5}$  に至る直径の範囲は、マイクロ細孔内の“有効”細孔径範囲を表わす。

マイクロ細孔径分布の均一性の尺度は、直径中央

- 91 -

で割つた値である。標軸は、水銀の相当する浸透によつて得られる細孔の平均直径である。このようなプロットは、実験データは点によつて不規則性を示す可能性があるので、必ずしも得らなくてはならない。しかしながら、実験点を使用して、材料の細孔径分布を表示する滑らかな曲線を描くことができる。

細孔径分布の表示に用いることができるもう一つのは、 $\Delta v / \Delta \log D$  の  $D$  に対するプロットである。 $D$  から  $\log D$  への変換は、単なる数学的な手段にすぎない。分布曲線は不規則に変化しない；しかしながら、このような曲線下の面積は、もはやマイクロ細孔容積を表わさない。

第 3 図は、種々の温度で吸着した本発明の押出物の細孔径分布のプロットを示す。横軸はオングストローム単位での細孔直径を表わし、縦軸は水銀ボシメトリー実験値から得た  $\Delta v / \Delta D \times$

- 93 -

値 ( $D_{0.5}$ ) の有効細孔径範囲 ( $D_{0.5} - D_0$ ) に対する比によつて与えられる。この比は均一性指数と呼ばれ、記号  $U$  で表わされる。 $U$  の大きな相対値は大きな均一性を意味するのに対して、小さな値は小さい均一性を意味する。数学的には均一性指数  $U$  は、下式で与えられる：

$$U = \frac{D_{0.5}}{D_{0.5} - D_0}$$

本発明による製品のすべてが約 0.5 よりも大、小さくは 0.60 よりも大きい均一性指数を示す。もつとも好適な製品は 0.70 よりも大きな“ $U$ ”値を示す。

実際には、細孔径分布曲線は水銀ボシメトリーによつて得られる。縦軸は、圧力を増大させるにつれて排液物中に圧入する水銀容積の増分 ( $\Delta v$ ) を、横軸の圧力増加の結果として水銀によつて消される。細孔の直径の相当する増分 ( $\Delta D$ )

- 92 -

100 の値を表わす。1000、1200、1400 および 1600 方に対する曲線は、実施例 13、14、15 および 16 の試料に相当する。これらの曲線下の面積は、それぞれ、0.702、0.711、0.705 および 0.712 のマイクロ細孔容積を表わす。

吸着の温度の上昇につれて、曲線下の面積は一定のままであるけれども、分布曲線は大きい細孔直径のほうに向つてどのように変化するかということを目すべきである。1000 ~ 1600 方の範囲においては、きわめて均一な細孔径分布が得られるが、約 2000 方においては遠かに広い細孔径分布が認められることもまた、注意すべきである。

マイクロ細孔径分布は、異なる温度において吸着した材料に対して、きわめて均一な性質を有している。

- 94 -

第4図は、異なる温度で煅焼したアルミナ押出物のマイクロ細孔容積の棒グラフ表示である。示したデータは実施例13、14、15および16の試料に相当する。棒の高さは水銀没入によつて得たマイクロ細孔容積を表わし、 $\alpha/\varphi$ で示す。それぞれの棒は異なる煅焼温度（1,000、1,200、1,400および1,600°F）を表わす。陰の領域は500〜1000Åの細孔の細孔容積を表わし、白色領域は100Å以下の細孔の細孔容積を表わす。

全部の棒が本質的に同一の高さを有していることからわかるように、マイクロ細孔容積の異例且つ予想外の恒常性に注目すべきである。これは、押出物に1,000°F乃至1,600°Fの温度の煅焼を2時間施すときにも本質的に一定に保たれる細孔容積によつて特徴的な、熱安定性を示している。1000オングストローム単位の上下の細孔から成る細孔容積の相対的な割合の顕著な変動もまた、特記すべきである（陰の区域と白い区域）。

#### 本発明のその他の特色

- 9 6 -

はガンマアルミナが一般に安定である範囲である。1,000〜1,900°Fの温度範囲にわたつて、マイクロ細孔容積は10%よりも大きく変化することはない。ガンマアルミナが安定である温度範囲にわたつて、マイクロ細孔容積の変動は5%を超えない。それに対して、異なる熱処理は表面積の変化をもたらす。熱処理の条件が厳しいほど、造成される表面積が小さくなる。表面積は約400乃至約800  $m^2/\varphi$ の範囲にわたると思われるけれども、いくつかのその他の望ましい性質と結び付いて、表面積は300〜1000  $m^2/\varphi$ である場合が一層多いものと思われる。きわめて特別な実施形態においては、自動車排気制御装置において使用すべき材料は80〜140  $m^2/\varphi$ の表面積を有することが好ましい。

- 9 7 -

本発明の生成物において認められる意外な1特性は、製造条件の寛化のもとにおけるマイクロ細孔容積の不安定性である。マイクロ細孔度は出発アルミナ粉末に依存し且つ、アルミナBの場合には、それは本質的に混合および押出し条件に敏感である。マイクロ細孔度は約0.60  $\alpha/\varphi$ 乃至約0.85  $\alpha/\varphi$ 、もつとも一般的には約0.65乃至約0.80  $\alpha/\varphi$ の範囲である。

マイクロ細孔度のこの恒常性は、押出物を一定の加熱条件の範囲にわたつて煅焼した場合にすら、保たれることが認められた。たとえば、約800°Fで煅焼した押出物と約1700°Fで煅焼した押出物の間には、マイクロ細孔度の相違がほとんど全く認められなかつた。多少の変動が生ずる場合においては、その変化は通常は約1,600°Fにおいて始まる。いかえれば、800°Fと1,600°Fの間のマイクロ細孔度は本質的に一定である。これ

- 9 6 -

表面積の大部分がマイクロ細孔に存するということは実験的に示されている。それは85%を超えないことは明白であり、多くの場合に97%を超えている。本明細書に記す押出物はすべて、表面積の98%を超えるものが500オングストローム単位以下の直径を有する細孔から由来する。実際に、これらの場合の大部分において、表面積の約99%が、これらのマイクロ細孔に存する。これらのすべてのことから、製造条件の適当な選択によつて、製造物中の触媒反応が生ずる部分の平均細孔直径または細孔直径中央値を意のままに制御するようにマイクロ細孔容積と表面積の正しい割合を造成することができるということが、当然考えられる。マイクロ細孔構造の平均直径は、約100オングストローム単位から約300オングストローム単位まで、更に望ましくは約120乃至約200オングストローム単位にわたるように、制

- 9 8 -

御することができる。細孔径分布の異地から、

90~210オングストローム単位、更に望ましくは100~150オングストローム単位にわたるマイクロ孔径中央値と約3000乃至約7000オングストローム単位、更に望ましくは約4000乃至約6000オングストローム単位にわたるマクロ孔径中央値を与えるように、構造を制御することができる。

もう一つの、しかも最も予想外の結果は、本発明の生成物が本質的に全く中間的な細孔径を示さないということである。この特性もまた、混合段階を行なう仕方、またはそれに続く乾燥および煅焼条件に対して、鈍感であるものと思われる。この異例の性質は、それ故、出発アルミナ粉末の本質に関係するものと思われる。中間的な細孔径は、 $0.05\text{ cm}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.04\text{ cm}^2/\text{g}$ 、もつとも好ましくは $0.03\text{ cm}^2/\text{g}$ を超えることはな

- 99 -

本発明の製品は、触媒点への容易な接近経路として働らく、大きな、制御可能で且つ安定なマクロ細孔径を伴う、2モード的な細孔径分布を示す。これらの触媒位置は、制御可能な範囲のマイクロ細孔内に位置する制御可能な表面区域上に存在する。最後に、中間細孔径の不在は、マクロ細孔径とマイクロ細孔径の間の直接的な結合を有する構造を提供し、それ故、1区域から他区域への直接的な接近すなわち拡散を容易にする。これらの構造上の諸性質のすべてが、優れた機械的性質を保ちながら、達成可能である。

この技術分野の熟練者には、細孔径の程度、細孔径の分布、および表面積の分布を制御することの可能性を有し且つ良好な機械的性質を有することの類の2モード的な細孔径構造は、多くの用途のため、もつとも特定のには自動車排気触媒として且つ製油中に認められるものまたは石炭の処理から取得

- 101 -

い。

マクロ細孔径に關しては、マクロ細孔径帯を混合段階の調整量によつて制御することができるということのほかに、マクロ細孔径は本質的に煅焼条件に対して敏感でないこともまた承認されている。マイクロ細孔中に存在する触媒点へのマクロ細孔を通じて行なわれる接近を、望ましいマイクロ細孔径の特別な本質とそれを達成するために用いる煅焼条件にかかわりなく、妨げのない容易なものとすることができるということは、きわめて重要である。出入する反応物と生成物の拡散が迅速に且つ効果的に行なわれる。この容易な拡散は、特定のマイクロ細孔径分布と表面積にかかわりなく、達成することができる。

要約すると、本発明の生成物は、各種の触媒過程に適合するように注文生産することができるきわめて異例且つ予想外のアルミナ押出物である。

- 100 -

されるもののような重質の炭化水素の処理のための独特の触媒の製造において、きわめて有用であるということは、明白であろう。

#### 実施例 1

サンチエズらの特許4154812号の実施例3に従つて製造したアルミナ粉末を、出発材料として使用した。この材料は本質的に、純アルファアルミナ水和物から成り、検出する量のアルファまたはベータアルミナ三水和物を含有していなかつた。このアルミナ粉末の含水量は35.4重量百分であることが認められた。この含水量は、出発材料の製造に用いる条件と粉末の貯蔵条件によつて、変化させることができる。この特定の場合には、最初の粉末は29.8重量百分の含水量を有していたが、紙袋製の袋中における数ヶ月にわたる貯蔵中に水分を吸収した。

乾燥状態で1502gの $\text{Al}_2\text{O}_3$ に相当するこの

- 102 -

アルミナ水和物粉末の2325gの第一の部分を採取し、それをシンブソン混合粉砕機中に入れた。それに対して、水酸化アンモニウムの添加によつて10.5のカガに調整してある3405gの水を更に加えた。この第一の混合物を10分間(1)混合および粉砕して、均一な分散物を得た。次いで、乾燥基準で1502gのアルミナに相当する2325gのアルミナ水和物の残りの仕込みを加えた。この混合物を更に35分(1)粉砕して、アルミナと水を密に混合し且つ系中への所望のエネルギー入力を得た。この混合物は37.3%の固形分を有していた。

粉砕の中止後に、混合物を、直径150ミルの穴を持つダイを有するウォームデイング エンジンヤズ ウォーム押出機中に入れた。内部のウォーム スクリューによつて混合物をダイ穴を通して押出し、望ましい長さが得られるようにウォーム

- 103 -

押出物の性質	平均値	実験数
圧縮かさ密度(g/cc)	37.3	7
平均破砕強度(ポンド)	17.8	7
平均長さ(ミル)	206	7
平均直径(ミル)	125	7
平均長さ:直径比	1.65	7
ふるい分析		
(指示フラクションの重作%)		
5メッシュ上(+5)	1	7
5メッシュ通過、6メッシュ上(-5+6)	18	7
6メッシュ通過、7メッシュ上(-6+7)	80	7
7メッシュ通過、8メッシュ上(-7+8)	1	7
8メッシュ通過(-8)	0	7

- 105 -

スクリューの回転と同期させた回転刀によつて、押出物を切断した。トルクが安定したのち、材料を止めた。約2時間の押出し作業によつて得た押出物を金網かご中に入れて、加熱器中で170°F(77°C)の温度で終夜加熱した。この加熱は、加熱器中への水の供給によつて得た高い湿度条件下に行なつた。次の朝に温度を230°F(111°C)に上げ、この湿度で1時間保つた。

この乾燥工程後に、材料をふた付きのさや中に入れ、それを1200°F(649°C)で予熱した炉中に入れた。温度を3時間かけて約1850~1900°F(1010~1038°C)まで上げた。最後に温度を1850~1900°Fで1時間保つた。次いで生成物を冷却して、分析と評価のために回収した。

これらの条件下に行なつた数回の実験に基づいて、下記の平均結果を得た。

- 104 -

水銀細孔容積(cc/g):		
・マクロ細孔	0.143	1
・中間細孔	0.022	1
・ミクロ細孔	0.642	1
・全体	0.807	1
$N_2$ BET 表面積(cc/g)	111	1
水銀孔容積(cc/g)	0.804	7
骨格密度(g/cc)	3.21	7
容積充填率	685	7

水銀吸入と水滴定によつて測定した全細孔容積の間のきわめて良い一致(0.807 cc/gと0.804 cc/g)は注目すべきであつて、これは10000オングストローム単位よりも大きい細孔が存在しないことを示している。これらの両者の値は、0.801 cc/gという値を与える式(1)を用いた計算値とも、よく一致する。

これらのデータは、押出物が異なつた2細孔容

- 106 -

積から成る開いた構造を有することを明確に示している。すなわち、全細孔容積の約80%に相当する、 $0.642 \text{ cm}^3/\text{g}$ のマイクロ細孔容積、全細孔容積の約18%に相当する、 $0.143 \text{ cm}^3/\text{g}$ のマクロ細孔容積およびきわめて僅かな部分の中間的な細孔(全体の3%以下)から成っている。これらの押出物の細孔構造は、2モード分布を示すことは明白である。

これらの押出物の開いた構造にかかわらず、これらは17.8ボンドの平均破砕強度によつて明らかのように、優れた機械的性質を有している。

#### 実施例 2~4

これらの実施例においては、担持性に対する混合または粉碎時間(1.)の影響を確かめるために、実験を行なつた。全混合物を粉碎機中で混合する時間(1.)を、実施例1の35分から180分に至るまで変化させるほかは、実施例1に記し

た方法に従つて、更に押出物を生成せしめた。混合物は押出しが一層容易となり、押出しに際してモーターによつて消費されるエネルギーは粉碎時間の増大につれて低下した。生成した押出物は、実施例1に記した方法に従がう乾燥と煅焼後に、以下の性質を有していた。

- 107 -

- 108 -

#### 実施例1~4

実施例番号	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	
	B	B	B	B	B	B	B	B
アルミナ粉末	37.3	37.3	37.3	37.3	37.3	37.3	37.3	37.3
固形分(重量%)	35	50	90	90	90	90	180	180
混合時間(1.) (分)	30	28	11	11	11	11	11	11
およそそのトルグ値(ボンド)								
観察								
ベースト粘着	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
押し出し性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
押出体に対する負荷	普通	普通	普通	普通	普通	普通	普通	普通
押出物性質								
圧縮かさ密度( $\text{g}/\text{cc}$ )	37.3	34.9	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6	32.6
平均破砕強度(ボンド)	17.8	15.6	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
平均直径(インチ)	0.125	0.129	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
よりい分析								
(下記フラクションの重量%)								
+5メッシュ	1	0	1	1	1	1	1	1
-5+6メッシュ	18	9	10	10	10	10	10	10
-6+7メッシュ	80	90	88	88	88	88	88	88
-7+8メッシュ	1	1	1	1	1	1	1	1
-8メッシュ	0	0	0	0	0	0	0	0
水銀細孔容積( $\text{ml}/\text{g}$ )								
・マクロ細孔	0.143	0.245	0.226	0.226	0.226	0.226	0.226	0.226
・中間細孔	0.021	0.035	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045
・マイクロ細孔	0.642	0.694	0.705	0.705	0.705	0.705	0.705	0.705
・全体	0.807	0.974	0.976	0.976	0.976	0.976	0.976	0.976
表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	111	-	112	112	112	112	112	112
平均マイクロ細孔直径 $\bar{A}$	233	-	252	249	249	249	249	249
最大細孔直径の算術値( $D_m$ ), $\bar{A}$	180	170	170	170	170	170	170	170
マイクロ直径中央値( $D_{10}$ ), $\bar{A}$	196	172	177	177	177	177	177	177
マクロ直径中央値( $MD_{10}$ ), (10 $\bar{A}$ )	37	60	62	62	62	62	62	62
アルミナ結晶相	シータ	シータ	シータ	シータ	シータ	シータ	シータ	シータ

全試料の2モードの細孔径分布と本質的に一定のミクロ細孔容積値(全試料が平均ミクロ細孔容積の±5%以内に入る)を注目すべきである。全実施例において、中間細孔径の小さな値と混合時間の増大によるマクロ細孔径の著るしい増大もまた、注目すべきである。しかしながら、これらのデータは、この系列では約50分である一定の混合時間を増え、マクロ細孔径のそれ以上の変化は本質的に存在しないことを示している。

1. の増大に伴うマクロ細孔径の著るしい増大にもかかわらず、ミクロ細孔内の細孔径分布は、平均ミクロ細孔直径、直径中央値または最大細孔径の値のきわめて僅かな変動およびBET表面積の不変性によつて認められるように、本質的に一定であることもまた、注目すべきである。

ミクロ直径中央値よりも遙かに大きい、約3700乃至約6400オングストローム単位の

範囲である、きわめて大きなマクロ直径中央値もまた、注目すべきである。

最後に、低い密度と高い全細孔容積にかかわらず、これらの押出物は、高い平均破砕強度によつて確認されるように、良好な機械的性質を有している。

#### 実施例 5~9

これらの実施例においては、固形分と粉砕時間の变化の影響を確認するために実験を行なった。固形分と粉砕時間を下記のように変更したほかは、実施例1に記した条件に従った：

実施例番号	実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		実施例9	
	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
アルミナ粉末	4.00	3.90	3.90	3.73	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50
固形分	3.00	7.5	1.00	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
混合時間	~50	~50	43	30	11	11	11	11	11	11
およそのトルク値(ポンド)										
観察：										
ベースト粘底	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
押出し性	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
押出機モーターに対する負荷	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
押出物性質：										
圧縮かさ密度(g/cc)	-	-	4.00	3.73	3.04	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81
平均破砕強度	-	-	1.60	1.78	1.33	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
平均長さ(ミル)	-	-	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06
平均直径(ミル)	-	-	1.20	1.25	1.27	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
長さ：直径比	-	-	1.72	1.65	1.62	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
よりい分析 (下記フラクションの質量%)										
+5	-	-	0	1	2	9	9	9	9	9
-5+6	-	-	1	18	65	54	54	54	54	54
-6+7	-	-	98	80	30	30	30	30	30	30
-7+8	-	-	1	1	2	4	4	4	4	4
-8	-	-	0	0	2	3	3	3	3	3
水銀細孔容積(ml/g)										
・マクロ細孔	-	-	0.179	0.143	0.172	0.174	0.174	0.174	0.174	0.174
・中間細孔	-	-	0.045	0.022	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033
・ミクロ細孔	-	-	0.578	0.642	0.690	0.696	0.696	0.696	0.696	0.696
・全体	-	-	0.802	0.807	0.895	0.903	0.903	0.903	0.903	0.903
ミクロ直径中央値( $D_{0.5}$ )A	-	-	1.62	1.96	1.97	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95
マクロ直径中央値( $D_{0.9}$ )A	-	-	4.3	3.7	6.3	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
摩損量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
アルミナ結晶相	-	-	シータ	シータ	シータ	シータ	シータ	シータ	シータ	シータ

\* 最終結晶相に対する異相結晶相に試験した(実施例17)

これらの実施例は、この特定のアルミナ粉末に対して、比較的狭い範囲内の公称固形分が、押出し性に対して顕著な影響を有することを示している。固形分が39.0重量%のように高いときは、押出し可能なペーストを取得するためには、かなりの粉碎時間を要する。40%固形分においては、300分の混合後にすら、ペーストを押出すことができない。

固形分が、たとえば35.0重量%というように低いときには、比較的短かい粉碎時間を用いることができる。

高いアルミナ濃度においては、高い密度を有する製品(40 pcf)が得られるが、低い濃度においては、圧縮かさ密度は約28 pcfの低い水準となることに注目すべきである。低い密度は、製品の低い多孔度、特に0.17 cc/gよりも大きいマクロ細孔度の顕著的な結果である。実施例8および

- 113 -

ような極端な配合の条件は、製造プロセスにおいては通常は用いられない。

#### 実施例 10 および 11

これらの実施例は、2モードの細孔径分布を有する押出物を生成するための異なるアルミナの能力を調べるために行なつた。そのために、次の3種のアルミナ粉末を選んだ：アルミナA、これは市販のアルミナとして先に記した、一定のブソイドベーマイトの本質を有する反応性のアルミナのグループに相当する；アルミナC、これは前記の別の市販のアルミナであつて、ベーマイトの本質を有し且つAよりも低い反応性を有する比較的結晶性の高い材料のグループに相当する；およびアルミナB、これは実施例1～9において用いた制御した中間的な結晶性を有するベーマイト-ブソイドベーマイト中間体である。3種の粉末はすべて、高い化学的純度の無結晶性アルファアルミナ

- 115 -

び9に対しては、式(1)は約1.05～1.15 cc/gの全細孔容積を与えるが、これは10,000オングストローム単位(水銀浸入方法に対する上限)以上の細孔の部分に有するマクロ細孔度の存在を示す。きわめて開いた構造にかかわらず、これらの材料は約13ボンドの平均破断強度と3%以下の優れた摩擦係率によつて証明されるように、良好な機械的性質を示す。マクロおよび中間細孔度、ミクロ細孔度がいくらか低い実施例7を除いて、混合条件によつて本質的に変化しないものである。これは混合および粉碎の間に用いる過剰の機械的エネルギー(きわめて高いアルミナ濃度に基づききわめて高い粘度におけるきわめて長い時間)の結果としての内部摩擦の部分的崩壊のためであると思われる。細孔の一部は、このような過剰な混合および粉碎条件下に、圧搾または極端な剪断により失なわれるものと思われる。このよ

- 114 -

一水和物である。これらのアルミナのその他の重要な性質を第1表に示す。

表1 異

性質	アルミナ		
	A	B	C
[20] d-間隔 A	6.5	6.2～6.5	6.2
結晶の本質	ブソイドベーマイト	中間体	ベーマイト
比結晶化度(%)	69	70～85	99
[020] 半強度幅 A	1.64	1.65～1.85	1.01
満足数	153	130～180	92
結晶性不純物	痕跡	なし	痕跡

3種の粉末を、ペーストコンシステンシーと押出し性についての同様な状態を達成するために固形分をいくらか変化させる性かは、実施例1の方法に従つて、実施例1に記したのと同じ装置中

- 116 -

で、1/8インチの押出物とした。残った押出物を、実施例1におけると同様に、残りの段階によつて加工した。アルミナBを用いた2実施例とアルミナAおよびCからのそれぞれ1実施例を含む2表に、結果を示す。

- 1 1 7 -

表2

実施例番号	実施例10		実施例11		実施例8		実施例11	
	A	B	B	C	B	C	B	C
アルミナ粉末								
固形分	39.0	37.3	35.0	44.0				
混合時間(分)	35	35	35	35				
およそのトルク(ポンド)	27	30	11	40				
観察								
ペースト粘度	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
押出し性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
押出機に対する食荷	普通	普通	普通	普通	普通	普通	普通	普通
押出物性質								
圧縮かさね度(pcf)	41.9	37.3	30.4	42.8				
平均破断強度	9.6	17.8	13.3	8.1				
平均直径(ミル)	121	125	127	123				
水銀押孔容積(ml/g)								
・マクロ押孔	0.016	0.143	0.172	0.044				
・中細押孔	0.012	0.022	0.033	0.014				
・ミクロ押孔	0.746	0.642	0.690	0.541				
・全体	0.774	0.807	0.895	0.599				
表面積(m <sup>2</sup> /g)	108	111	-	102				
摩擦減量(重量%)	18.5	-	29*	15.3				
アルミナ結晶相	シータ	シータ	シータ	シータ				
結晶性不純物	僅少	なし	なし	なし				

\* 焼結後の合金試料に於て行なつた(実施例17)



これらの結果は、アルミナAが1モードの細孔径分布を有し、本質的にすべての細孔がマイクロ細孔領域(全細孔容積の96%よりも多く)にあることを明確に示している。そのマクロ多孔度は事実上存在しないといつてよい(約2%のみ)。アルミナCは僅かなマクロ細孔のフラクションを示す(0.044 cc/g、すなわち全体の約7%)。これは428  $\mu\text{m}^2/\text{g}$ の高い密度の原因となる0.600 cc/g以下の全多孔度を示す。それに対して、アルミナBは0.143および0.172 cc/gのマクロ細孔容積と0.642および0.899 cc/gの大きなマイクロ細孔容積を有する明確な2モードの細孔径分布を示す。0.807および0.895 cc/gの全細孔容積は、アルミナAおよびCに対するものよりも一層、開いた細孔構造を指示する。それにもかかわらず、アルミナB押出物の機械的性質のほうが優れている。たとえば、破砕強度は、あ

- 119 -

フアルミナ三水和物のままであつた。熟成後、粉末状アルミナベータの製造における常法のように噴霧乾燥した。実施例1における同一一般的方法と同一装置を用いて押出物を調整した。

## 第3表

実施例番号	1	12
アルミナ粉末	B	ベータ
固形分(重量%)	37.3	39.7
混合時間(分)	35	44
およそのトルク(ポンド)	30	30
観察:		
ペースト粘度	良好	良好
押し出し性	良好	良好
押出機モーターに対する負荷	普通	普通
押出物性質:		
圧縮かさ密取	37.3	42.0

- 121 -

る場合には他の2材料の約2倍(17.8)であり、他の場合においても明白にかなり大(13.3)である。アルミナAおよびCからの押出物の破砕強度は、それぞれ18.5と15.3であり、受入れがたいほど大きいものに対して、実施例8に列する値は、2.9%というさきわめて小さい値である。

## 実施例 12-比較

この実施例は、最終押出物の性質に対する結晶細孔の影響を確かめるために行なつた。これらの比較実験には2種のアルミナを使用した。すなわち、前記のものであるアルミナBと、高濃度のベータアルミナ三水和物を有する、故意に崩壊させたアルミナBの前駆物質であるアルミナベータの2種である。後者は、アルミナBの調整における洗浄した伊過ケーキの長時間の熟成によつて取得した。この熟成は望ましくないベータアルミナ三水和物を生成させるけれども、主な結晶相はアル

- 120 -

平均破砕強度	17.8	12.4
平均直径(ミル)	125	115

ふるい分析  
(下記フラクションの重量%)

+5メッシュ	1	0
-5+6メッシュ	18	1
-6+7メッシュ	80	89
-7+8メッシュ	1	2
-8メッシュ	0	8

## 水銀細孔容積

・マクロ細孔	0.143	0.002
・中間細孔	0.022	0.017
・マイクロ細孔	0.642	0.644
・全体	0.807	0.663
表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	111	92
アルミナ結晶相	シータ	シータおよびアルファ

- 122 -

良好な押出し特性を得るためには、アルミナペーストからのペーストは、より高い固形分を有していなければならず且つ僅かに長い混合時間を必要とするということに、注意すべきである。アルミナペーストは、押出物の直径の低下(125ミルから115ミルへ)によつて証明されるように、更に処理する間に、密度の上昇と収縮の著るしい増大を与えるということもまた、注目すべきである。これは-5+6メッシュのフラクシオンから更に小さいメッシュのフラクシオンへの顕著な移行によつてもまた、立証される。これらの変化は何れも顕著である。しかしながら、最も著るしい影響は、ミクロ細孔度は0.64cc/gで変化しないままでありながら、マクロ細孔度がほとんど完全に消失(0.002cc/g、すなわち全体の約0.3%)することとみられる。いしかえれば、ペーストアルミナ三水和物の存在によつて生ずる約0.81から

- 123 -

押出した。

この製造方法の詳細は次のようである：288gの強熱減量を有するアルミナ粉末500gを、混合粉砕機中で875gの水と混合した。生じた混合物を10分間(1、)分散させ、その後500gの粉末の第二の仕込みを加えた。次いで混合を25分間(1、)続けた。生成するペーストは38.0重量%の公称アルミナ含量を有していた。次いでこのペーストを押出機中に供給した。押出しは約30ポンドのトルクで滑らかに進行した。押出したペーストを、約160~220ミルの押出物長さを与えるように同期させた回転刃を用いて、切断した。次いで押出物を針金かご中で170°Fで、制御した湿度の加熱器中において、終夜乾燥した。乾燥した押出物を次いで数部分に分け、それらを1000°F~1600°Fにわたる異なる温度で電気炉内で空気中で2時間煅焼した。

- 125 -

約0.67cc/gへの全細孔容積の減少は、アルミナBからの押出物のマクロ細孔容積(0.14cc/g)の消失によつて生じたものである。

アルミナペーストからの押出物は、細孔径分布が明白に1モード的である。

実施例 13~16

これらの実施例の目的は、アルミナB粉末から調整した押出物のミクロ細孔度に対する原料組成の影響を調べるためである。

使用した特定のアルミナ粉末は、サンチエズらのアメリカ合衆国特許4,154,812号に記した規格内にある。本明細書中でアルミナBと称するものであるが、実施例1において用いた材料と同一のものではない。

粉末を混合して、1/16インチの直径の流すた押出物を与えるように押出しダイを変化させたほかは、実施例1に記したものと同一の装置中で

- 124 -

かくして得た押出物を、異なる方法によつて試験長く調べた。この一連の試験において得たデータは、第2および3図に示す結果の基礎である。主要な結果を第4表に示す。

第4表

アルミナBからの押出物に対する炭酸温度の影響

実験例	13	14	15	16
炭酸温度(°F)	1,000	1,200	1,400	1,600
押出炭素質				
平均直径(ミル)	54			
平均長さ(ミル)	140-190			
圧縮かさ密度(pcf)	35-36			
$N_2$ BET 表面積 ( $m^2/g$ )	226	-	185	158
器用マイクロ細孔容積 ( $cc/g$ )	0.73	-	0.74	0.71
水銀マイクロ細孔容積 ( $cc/g$ )	0.702	0.711	0.705	0.712
100 Å 以下の細孔の水銀細孔容積 ( $cc/g$ )	0.457	0.087	0.045	0.024
マイクロ細孔の表面積 ( $m^2/g$ )	224	-	184	156
マイクロ細孔層中に存在する BET 表面積の百分率	>99	-	>99	98
最大強度の直径 ( $D_m$ ) (Å)	95	110	130	150
直径中央値 ( $D_{50}$ ) (Å)	94	118	131	148
$D_5$ (Å)	67	89	98	104
$D_{10}$ (Å)	148	175	178	217
細孔直径の有効範囲 ( $D_{10}-D_5$ ) (Å)	81	86	80	113

水銀と炭酸によるマイクロ細孔容積の間のよい一致、更に炭酸による全炭酸温度にわたるマイクロ細孔容積の一定な値は、注目すべきことである。水銀マイクロ細孔容積に対する値、0.702、0.711、0.705および0.712は、すべて本質的に同一であつて、2%以内の相違にすぎない。これは、他のアルミナにおいては炭酸温度の上昇につれてマイクロ細孔容積が減少することからみて、予期外のことである。しかしながら、一定のマイクロ細孔容積内で、細孔径分布は、1000°Fにおける約0.45 cc/gから1600°Fにおける約0.02 cc/gまで規則的に低下する100 Å以下の細孔の細孔容積の著しい変化によつて証明されるように、炭酸温度の関数として顕著に変化する。細孔径分布のこのような変化の図的表示を第3図に示す。これらの変化は、炭面積の増大、直径中央値 ( $D_{50}$ ) の増大をも伴うが、炭質は最

大頻度直径 ( $D_m$ ) の値の増大ときわめてよく近似している。有効細孔の範囲は炭酸温度の上昇につれて直径の大きいほうに移動するが、( $D_{50}-D_5$ ) の値自体は、特に1600°Fよりも低い温度では、大きくは変化しないということもまた注意すべきである。このことは、マイクロ細孔容積が、マイクロ細孔直径中央値に近い直径を有するマイクロ細孔中にあることを意味する。いいかえれば、押出物は、きわめて均一なマイクロ細孔径分布を有している。

炭酸に、これらの全炭酸物において、マイクロ細孔の表面積は、BET 表面積の98%を超える値を有し、BET 表面積とほとんど等しいということもまた注目すべきである。

これらの重要且つ顕著な変化の全部を、炭酸条件の適切な選択によつて制御することができる。

実験例 17

この実施例は、優れた性質を有する触媒に転化させるための本発明の押出物の能力を確認するために行なつた。そのために、実施例8の押出物を粉砕して、アメリカ合衆国標準ふるい7号を用いてふるつた。押出物の重量の約97%を集め、ふるいを通過する約3%を廃棄した。7メッシュ上のフラクションの水細孔容積を測定すると、

0.880 ml/g であり、これは全試料に対し水銀侵入方法によつて測定したときの全細孔容積 (0.895 ml/g) ときわめて近い。このきわめてよい一致の意味するものは、実施例8からの押出物の多孔度が10000オングストローム単位よりも大きい孔径を有する細孔を本質的に包含しないということである。

ふるいにかけた押出物の300 mlの部分を、132 mlの白金とパラジウムスルไฟト (sulfite) 懸濁液を用いて、ぬれ始めるまで含浸した。形

- 130 -

(2回の測定の平均) が観察された。この測定は本発明の押出物の収縮は通常8パーセントよりも少なく、好ましくは5パーセントよりも少ないことを示している。このように収縮が少ないことは又きびしい熱処理条件下で細孔構造が非常に安定していることを示している。

サンチエズらの特許4,154,812号の第25欄第10～31行に記載されているベンチ試験の手法を用いて、この触媒の酸化活性を新しい触媒と、収縮試験 (1,800°Fで24時間) に使用した熱老化した触媒の両方について行なつた。その結果を、1974年自動車排気標準に適合するようなEPA手法によつて保証付きの市販の参照触媒についての結果と共に第5表に示す。

触媒の調製方法と含浸方法は、サンチエズらのアメリカ合衆国特許4,254,823号の実施例11において用いたものと同様である。含浸の完了後、押出物をふるい上に置いて、強制通風加熱炉中で320°F (160°C) で終乾乾燥した。乾燥した触媒を次いで空気中で800°F (427°C) にかけて1時間活性化した。かくして得た触媒は、圧縮したバルク触媒1ml当りに平均0.2561%の白金と0.1004%のパラジウムを含有し、これは実用の自動車排気制御酸化触媒に対する規格の含有の範囲内である。

この触媒を前記の方法を用いて耐摩損性について試験した。29重量%の減量を測定したが、これは、この材料のきわめて開いた細孔構造を考慮すれば、きわめて優れた結果である。

この触媒を上記の手法を用いて熱収縮について試験した。僅かに3.18容重パーセントの収縮

- 131 -

### 第5表

#### 触媒活性の比較

触媒パラメーター	実施例17の触媒	参照触媒
新鮮:		
1. CO (第2)	52.4	66.2
2. 炭化水素	130.8	405.0
CO効率 (転化%)	99.4	99.1
炭化水素効率 (転化%)	76.1	54.2
熱老化後:		
1. CO (第2)	66.7	105.4
CO効率 (転化%)	99.1	99.1
炭化水素効率 (転化%)	40.7	37.8

実施例17の触媒は、新鮮および熱老化後の何れにおいても、ライトオフ (light off) 特性および炭化水素活性の点で、参考のEPA保証付き触媒よりもかなり優れているということは注目すべきである。向上したライトオフ特性 (1. CO)

- 133 -

- 132 -

および、炭化水素)は、触媒の低い密度とその特長としての加熱中の低い熱的慣性により生ずる。優れた炭化水素活性は、大きな炭化水素分子が、マクロ細孔構造を通じて、表面積が存するミクロ細孔構造中の触媒点中へと容易に拡散することができるためである。

保証付きの市販の参照触媒は、約42pcfの圧縮かさ密度を有し且つ本質的にマクロ細孔容積を有しない、実施例10に記載の種類の押出物によつて調製した。この参照触媒中の貴金属の濃度は本質的に実施例17の触媒のものと同じであつた(1ccの圧縮したバルク触媒当たり約0.5mgの白金と0.10mgのパラジウム)。

実施例18、19、20、21、22および23

この実施例の系列は、直径1/8インチの良好な品質の押出物を調製するための、洗浄済過ケーキとアルミナ粉末混合物の使用を例証する。過

ケーキと粉末の混合物の使用によつて、押出物へに行く過アルミナの少なからざる部分を予備的な乾燥段階によつて加工する必要がないために、製造中のかなりの節約を達成することができる。

この系列に対しては、出発材料は29重量%の含水率と71重量%の $Al_2O_3$ 含量を有する、実施例1において用いたアルミナB;および、74重量%の含水率と26重量%の $Al_2O_3$ 含量を有する、最終段階前のアルミナB調製の過ケーキであつた。手順は所定量の過ケーキを実施例1に記載した混合粉砕機中に入れ、1000gのアルミナ粉末を加え、その混合物を30分にわたつて混合および粉砕することから成つていた。その後、押出し操作、塊の丸め、乾燥および煅焼を、実施例1に記載と同様にして行なつた。第6表は、押出物の製造についてのデータ、並びに取得した生成物の圧縮かさ密度と平均破砕強度を示す。

- 134 -

- 135 -

第6表

実施例番号	18	19	20	21	22	23
粉末の重量(g)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
過ケーキの重量(g)	1,850	1,900	2,050	2,200	2,600	3,000
全重量(g)	2,850	2,900	3,050	3,200	3,600	4,000
$Al_2O_3$ の重量						
粉末から(g)	710	710	710	710	710	710
過ケーキから(g)	481	494	533	572	675	780
全体(g)	1,191	1,204	1,243	1,282	1,385	1,490
混合物中の $Al_2O_3$ の重量%						
粉末から	59.6	59.0	57.1	55.4	51.2	47.7
過ケーキから	40.4	41.0	42.9	44.6	48.8	52.3
混合物中の $Al_2O_3$ の公称重量%	41.8	41.5	40.8	40.1	38.5	37.2
押出しトルク(ポンド)	40	35	27	20	10	5
押出し性	なし	困難	良好	良好	受容可能	なし
圧縮かさ密度(pcf)	-	37	36	35	34	-
平均破砕強度(ポンド)	-	135	135	126	120	-

- 136 -

濾過ケーキの量を481gから780gに上げるにつれて、混合物中のアルミナの公称濃度は約42%から約37%に低下した。最高濃度と最低濃度の、この系列の両端は、押出すことができなかった。一方の場合には、生成物は乾燥しすぎていて、押出物が崩壊する傾向があるのに対して、他の場合には、押出物は軟らかすぎて、切断することができなかった。中間の濃度範囲においては、申し分のない押出物が製造された。圧縮かさ密度には明確な傾向があり、それは混合物中のアルミナの濃度と正比例に平行している。密度が低下するにつれて、破砕強度もまた次第に低下する。しかしながら、あらゆる場合に、破砕強度は12ポンドに等しいか、またはそれよりも大であった。

## 実施例24および25

これらの実施例は、たとえば硝酸アルミニウムのような、陽性の添加物の1/8インチ押出物の

機械的性質に対する係れた効果を例証する。

これらの実施例において用いた材料は、実施例18~23において用いたアルミナ粉末Bと洗淨濾過ケーキ、および硝酸アルミニウムであった。製造は混合段階中に混合物に対して硝酸アルミニウムを10分間で加えるほかは、実施例18~23に記したものと同一装置中で同一方法に従って行なつた。押出し工程、縁の丸め、乾燥および假焼は、実施例18~23に記すと同様に行なつた。

第7表は押出物の製造についてのデータと共に調整した生成物の平均破砕強度を示す。この表は、比較のために、硝酸アルミニウムを含有しない以外は同一の条件下に調整したものである実施例22のデータをも含んでいる。

- 138 -

- 137 -

第7表

実施例番号	22	24	25
アルミナ粉末の重量(g)	1,000	1,000	1,000
濾過ケーキの重量(g)	2,600	2,600	2,600
全重量(g)	3,600	3,600	3,600
混合物中のAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の重量%	38.5	38.5	38.5
硝酸アルミニウム添加前の混合時間(分)	10	10	10
使用した硝酸アルミニウム量(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 当量として換算)(g)	0	6.9	27.7
硝酸アルミニウムからのAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の重量%	0	0.5	2.0
硝酸アルミニウム添加後の混合時間(分)	20	20	20
全混合時間(分)	30	30	30
押出しトルク(ポンド)	10	25	25
押出し性	受容可能	良好	良好
平均破砕強度(ポンド)	12.0	22.9	26.7

- 139 -

この系列においては、唯一の独立変数は、異なる濃度での硝酸アルミニウムの添加である(実施例22に対してはゼロ、実施例24および25に対してはそれぞれ0.5および2%)。ここで硝酸アルミニウムの添加は、押出しトルクの著しい低下をもたらし、それが押出し操作を良好な操作範囲にみちびいた。その上、きわめて良好な破砕強度を有する押出物が得られた。少量の硝酸アルミニウムの影響により、破砕強度がほぼ2倍となった。

## 実施例26

この実施例は、水銀侵入方法によつて測定したときの実施例2の押出物の細孔径分布に対する特に詳細なデータを提供する。この詳細なデータは、第1図に示す図的表示の基礎となる。

- 140 -

細孔直径 (D) (オングストローム単位)	35オングストローム単位からDに わたる直径を有する細孔の累積細孔 容積 (cc/g)
35	0
40	0.0220
50	0.0343
60	0.0467
70	0.0583
80	0.0689
90	0.0799
100	0.0908
120	0.0927
140	0.1489
160	0.2628
180	0.4049
200	0.5059
300	0.6487
400	0.6830

- 141 -

の周りのマイクロ細孔径分布の均一性を示す。

実施例	$D_{10} (A)$	$D_{50} (A)$	$D_{90} - D_{10}$	$D_{90}$	$U$
1	346	128	218	196	0.90
2	331	50	281	172	0.61
3	355	59	296	177	0.60
4	341	63	278	171	0.62
7	320	45	275	162	0.59
8	366	105	261	197	0.75
9	361	97	264	195	0.74
13	148	67	81	94	1.16
14	175	89	86	118	1.37
15	178	98	80	131	1.64
16	217	104	113	148	1.31

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のアルミナ押出物の細孔容積の

2モード的分布を表わす。

第2図は細孔径分布のプロットを表わす。

- 143 -

500	0.6939
600	0.7065
700	0.7266
1,000	0.7287
2,000	0.7623
3,000	0.7856
4,000	0.8085
5,000	0.8279
6,000	0.8523
7,000	0.8824
8,000	0.9039
9,000	0.9349
10,000	0.9740

#### 実施例 27

この実施例は、本発明による選択した好適実施例に対して、計算のためのデータと均一性指数  $U$  を与えることによつて、マイクロ細孔直径中央値  $D_{50}$ 。

- 142 -

第3図は異なる温度で煅焼したアルミナ押出物のマイクロ細孔径分布を表わす。

第4図は異なる温度で煅焼したアルミナ押出物に対するマイクロ細孔容積を棒グラフの形態で表わす。

特許出願人 ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平 吉



- 144 -

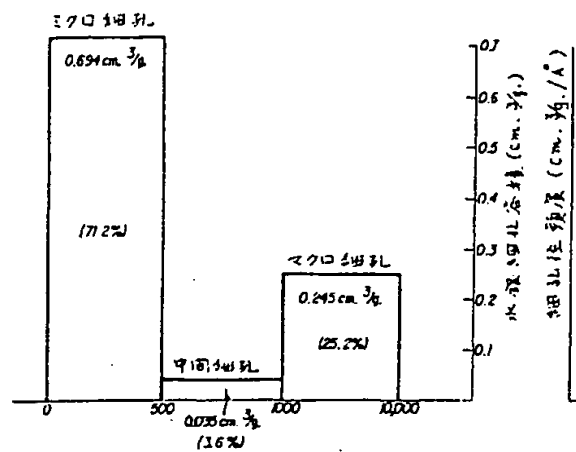


FIG. 1

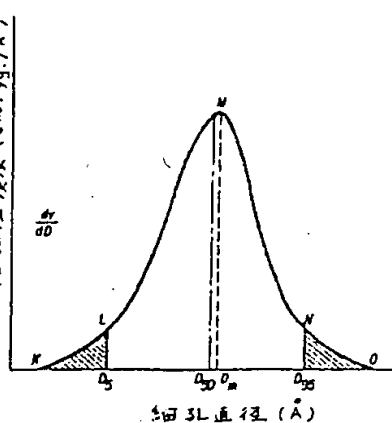


FIG. 2

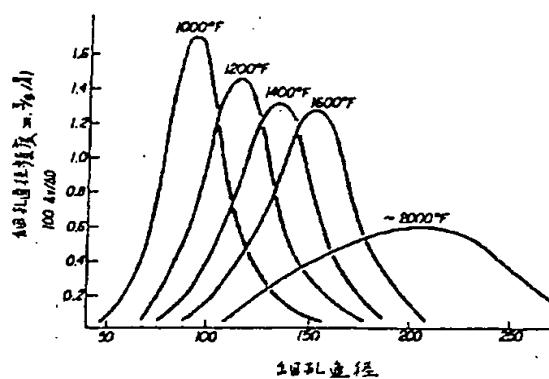


FIG. 3

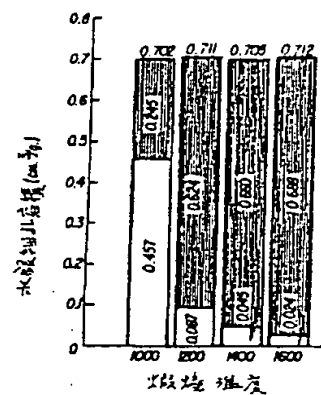


FIG. 4



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 56 年特許願第 42606 号 (特開昭 56-150435 号 昭和 56 年 11 月 20 日 発行 公開特許公報 56-1505 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 2 (1)

Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
B01J 21/04		7202-4G
23/10		7624-4G

# 別 紙

(1) 特許請求の範囲を次の通り訂正する。(第 34 項訂正)

1. 500 オングストローム単位未満の細孔直径を有する比較的小さな細孔から成る第一のマイクロ細孔容積、1000～10,000 オングストローム単位の範囲の細孔直径を有する比較的大きな細孔から成る第二のマクロ細孔容積、および 500～1,000 オングストローム単位の範囲の細孔直径を有する細孔から成るきわめて微かな中間細孔容積を有する、触媒担体として使用するために適する、熱的に安定な、2 モード的純転移アルミナ押出物にして、

500 オングストローム単位未満の細孔直径を有する第一のマイクロ細孔容積は、水銀ポロシメトリーによつて測定するとき、約 0.60 乃至約 0.85  $\text{cm}^3/\text{g}$  であり、

## 手 続 補 正 書

昭和 59 年 6 月 22 日

特許庁長官 若 杉 邦 夫 殿

### 1. 事件の表示

昭和 56 年特許願第 42606 号

### 2. 発明の名称

微細な細孔と粗孔とを有する押し出しアルミナ触媒担体

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 10038  
ニューヨーク・アベニュー・オブ・アメリカズ 1114  
名 義 グブリー・アール・グレイス・  
(氏 名) インド・カンパニー

### 4. 代 理 人 千 107

住 所 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 15 号  
日 本 自 然 研 究 会  
氏 名 (6078) 弁護士 小 田 島 早 吉

### 5. 補正命令の日付

昭和 59 年 6 月 22 日 (発送日)

### 6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の欄

### 7. 補正の内容

別紙の通り

1,000～10,000 オングストローム単位  
の範囲の細孔直径を有する第二のマクロ細孔  
容積は、水銀ポロシメトリーによつて測定す  
るとき、約 0.10 乃至 0.30  $\text{cm}^3/\text{g}$  未満であ  
り、

500～1000 オングストローム単位の範  
围の細孔直径を有する中間細孔容積は、水銀  
ポロシメトリーによつて測定するとき、約  
0.05  $\text{cm}^3/\text{g}$  未満であり、

該マイクロ細孔容積は 90～210 オングスト  
ローム単位の細孔直径中央値を有し且つ式

$$U = \frac{D_{50}}{D_{95} - D_5}$$

式中で

$D_{50}$  はマイクロ細孔容積直径中央値であり、

$D_{95}$  はマイクロ細孔容積の 5% を占める最

大マイクロ細孔のフラクションの最小細孔

直徑であり、且つ

$D_2$  はマイクロ細孔容積の 5 % を占める最小マイクロ細孔のフラクションの最大細孔直徑である；

によつて与える均一性指数  $U$  に対する 0.55 よりも大きい値を伴う、細孔直徑中央値の周辺の比較的狭い有効細孔径分布を有し；

該マイクロ細孔容積内の表面積は窒素吸着によつて測定して全表面積の 95 % よりも大であり；

$$\text{式} \quad ACS > k d D^2 L$$

式中で

$ACS$  はポンド・フォース単位による平均破砕強度であり、

$d$  は押出物の、ポンド/ft<sup>3</sup> 単位による圧縮かさ密度であり、

$D$  はインチ単位による平均押出物直徑で

あり、

$L$  はインチ単位による平均押出物長さで

あり、

$k$  は少なくとも 90 の値を有する係数で

ある、

によつて与える平均破砕強度を有し；且つ

7 % 未満の摩損減量を有する

ことを特徴とする、該アルミナ押出物。

2 押出物は約 1 : 1 乃至約 8 : 1 の範囲の平均長さ：平均直徑の比を有する、特許請求の範囲第 1 項記載のアルミナ押出物。

3 平均長さ：平均直徑の比は約 3 : 2 乃至約 5 : 1 の範囲である、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

4 押出物の平均直徑は約 1 / 16 インチである、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

5 押出物の平均直徑は約 1 / 8 インチである、

特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

6 平均破砕強度式中の  $k$  は少なくとも 100 である、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

7 平均破砕強度式中の  $k$  は少なくとも 120 である、特許請求の範囲第 6 項記載のアルミナ押出物。

8 押出物は窒素 BET 方法によつて測定して約 80 ~ 400 m<sup>2</sup>/g の表面積を有する、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

9 押出物は窒素 BET 方法によつて測定して約 100 ~ 300 m<sup>2</sup>/g の表面積を有する、特許請求の範囲第 8 項記載のアルミナ押出物。

10 均一性指数  $U$  は 0.60 よりも大である、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

11 均一性指数  $U$  は 0.70 よりも大である、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

12 ミクロ細孔容積の細孔直徑中央値は約

100 ~ 150 オングストローム単位である、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

13 ミクロ細孔容積は約 0.65 ~ 0.80 cm<sup>3</sup>/g である、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

14 該マイクロ細孔容積内の表面積は窒素 BET 方法で測定した全表面積の 98 % よりも大である、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

15 押出物は 5 % 未満の摩損減量を有する、特許請求の範囲第 2 項記載の押出物。

16 押出物は結晶学的に純粋な微結晶性アルファアルミナ-水和物から成る、特許請求の範囲第 2 項記載の押出物。

17 6 % 未満の容積収縮を有することを更に特徴とする、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

1. 8. 収率は 5 % 未満である、特許請求の範囲第 1. 7 項記載のアルミナ押出物。

1. 9. 押出物上に堆積させた少なくとも 1 種の希土類酸化物を更に包囲する、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

2. 0. 希土類酸化物は少なくとも酸化ランタンから成る、特許請求の範囲第 1. 9 項記載のアルミナ押出物。

2. 1. 希土類酸化物は全押出物重量の 1 ~ 1. 5 重量 % を占める、特許請求の範囲第 2. 0 項記載のアルミナ押出物。

2. 2. 希土類酸化物は全押出物重量の 3 ~ 9 重量 % を占める、特許請求の範囲第 2. 1 項記載のアルミナ押出物。

2. 3. 中間細孔容積は  $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$  未満である、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

2. 4. マクロ細孔容積は  $0.15$  よりも大きく

3. 0.  $500$  オングストローム未満の細孔直径を有する比較的小さな細孔から成る大きな第一のミクロ細孔容積、 $1,000 \sim 10,000$  オングストロームの範囲の細孔直径を有する比較的大きな細孔から成る第二のマクロ細孔容積、および  $500 \sim 1,000$  オングストローム単位の範囲の細孔直径を有する細孔から成るきわめて微かな中間細孔容積を有する、触媒担体として使用するために適する、熱的に安定な、2 モード的純粋なアルミナ押出物の製造方法にして、該方法は

(a)  $32 \sim 42$  重量 % の範囲の固形分を有する、ペーマイトとアソイドペーマイトの間の中間体である微結晶性アルファアルミナ水合物の水性混合物を形成せしめ；

(b) 段階(a)の材料を、ペーストを押出し可能ならしめる  $15 \sim 300$  分にわたって混合して、ペーストを形成せしめ；

$0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$  よりも小さい範囲である、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

2. 5. 圧縮かさ密度は 1 立方フィート当り  $27$  乃至  $38$  ポンドである、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

2. 6. 全水銀細孔容積は  $0.75 \sim 1.15 \text{ cm}^3/\text{g}$  である、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

2. 7. 全水銀細孔容積は  $0.80 \sim 1.00 \text{ cm}^3/\text{g}$  である、特許請求の範囲第 2. 6 項記載のアルミナ押出物。

2. 8. マクロ細孔直径中央値は約  $3,000 \sim 7,000$  オングストローム単位の範囲である、特許請求の範囲第 2 項記載のアルミナ押出物。

2. 9. マクロ細孔直径中央値は約  $4,000 \sim 6,000$  オングストローム単位の範囲である、特許請求の範囲第 2. 8 項記載のアルミナ押出物。

(c) 段階(b)のペーストを押出して約  $1:1$  乃至約  $8:1$  の長さ：直径比を有する押出物を形成せしめ；

(d) 押出物を乾燥し；且つ

(e) 押出物を  $800 \sim 2,000^\circ\text{F}$  の範囲の温度で煅焼することによつて、 $500$  オングストローム単位未満の細孔直径を有する、水銀ポロシメトリーによつて測定して、約  $0.60 \sim 0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$  の第一のミクロ細孔容積；

$1,000 \sim 10,000$  オングストローム単位の範囲の細孔直径を有する、水銀ポロシメトリーによつて測定して、約  $0.10$  乃至  $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$  未満の第二のマクロ細孔容積；

$500 \sim 1,000$  オングストローム単位の範囲の細孔直径を有する、水銀ポロシメトリーによつて測定して、 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$  未満の中間細孔容積；および

90～210オングストローム単位のミクロ細孔中央値を有するアルミナ押出物を取得する、

各段階から成ることを特徴とする、該製造方法。

3.1. 段階(a)の固形分を35～40重量%の範囲となるように調整する、特許請求の範囲第30項記載の方法。

3.2. 段階(c)において製造した押出物を転回させて末端を丸め且つばの不規則性を低下させることによつて押出物を摩損を受け難くさせることを更に包含する、特許請求の範囲第30項記載の方法。

3.3. 段階(c)における長さ：直径比は約3：2乃至約5：1である、特許請求の範囲第30項記載の方法。

3.4. 乾燥温度は、空乾BET方法によつて測定して約80～400 $\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する押

出物に堆積せしめることによつて押出物の熱安定性を増大せしめることを更に包含する、特許請求の範囲第30項記載の方法。

4.0. 堆積せしめる希土類酸化物は少なくとも酸化ランタンから成る、特許請求の範囲第39項記載の方法。

4.1. 段階(a)の水性混合物に対して、段階(c)において用いる乾燥温度以下の温度で乾燥してある、以前に形成せしめた押出物の再循環微細物を添加することを更に包含する、特許請求の範囲第30項記載の方法。

4.2. 段階(c)における混合物は固形物100部当りに15重量部に至るまでの量の再循環微細物を包含する、特許請求の範囲第41項記載の方法。

4.3. 水性混合物は、最初にアルファアルミナ水和物の一部分を水の全量と混合し、次いでアルファアルミナ水和物の残りの量を更に混和さ

出物を与えるようにする、特許請求の範囲第30項記載の方法。

3.5. 乾燥温度は100～300 $\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する押出物を与えるように調整する、特許請求の範囲第34項記載の方法。

3.6. 該微結晶性アルファアルミナ水和物粉末はアメリカ合衆国特許4,154,812号において開示した粉末である、特許請求の範囲第30項記載の方法。

3.7. 該微結晶性アルファアルミナ水和物粉末は本明細書中に記載するアルミナ材である、特許請求の範囲第30項記載の方法。

3.8. 段階(c)において混合物に加える微結晶性アルファアルミナ水和物は乾燥粉末と洗浄した還流濾過ケーキから成る、特許請求の範囲第30項記載の方法。

3.9. 少なくとも1種の希土類酸化物を押出物

せながら添加することによつて形成せしめる、特許請求の範囲第30項記載の方法。

4.4. 加える第一の部分は約50%である、特許請求の範囲第43項記載の方法。

4.5. 第一の部分は約90～95%である、特許請求の範囲第43項記載の方法。

4.6. 段階(c)における押出し前に混合物に対して少なくとも1種の添加物を加えることを更に包含する、特許請求の範囲第30項記載の方法。

4.7. 添加物は酸性添加物である、特許請求の範囲第46項記載の方法。

4.8. 酸性添加物は硝酸アルミニウムである、特許請求の範囲第47項記載の方法。

4.9. 添加物は水性水酸化アンモニウムと蒸水のアンモニアガスから成るグループより選択する塩基から成る、特許請求の範囲第46項記載の方法。

5 0. 塩基は水性水酸化アンモニウムである、  
特許請求の範囲第 4 9 項記載の方法。

5 1. 中和材料は無水アンモニアガスである、  
特許請求の範囲第 4 9 項記載の方法。

5 2. 段階(b)における混合時間は約 1 5 ～ 7 0  
分である、特許請求の範囲第 3 0 項記載の方法。

5 3. 段階(c)における乾燥は徐々かつ均一に  
行なう、特許請求の範囲第 3 0 項記載の方法。

5 4. 乾燥は押出物を加熱区域中で連続的に移  
動させながら遂行する、特許請求の範囲第 5 3 項  
記載の方法。

5 5. 段階(e)における乾燥は回転乾燥機中に行  
なう、特許請求の範囲第 3 0 項記載の方法。

5 6. 段階(e)における乾燥は回転乾燥機中で断  
断的に行なう、特許請求の範囲第 5 5 項記載の方  
法。』

(2) 明細書第 6 1 頁第 4 行の「3 5 ～ 3 9 重量%」

を

「 3 5 ～ 4 0 重量% 」

と訂正する。

(3) 同第 1 1 3 頁第 1 5 行の「注目すべきである。」

の後に

「望ましい範囲は 2 7 ～ 3 8 パーセントである。」

を挿入する。

以上